PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV 5 KWIETNIA 1930 ZESZYT 7

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Wydajność krochmalu ziemniaczanego

Rendement de l'amidon de pomme de terre.

Władysław BIELICKI

(Nadeszło 21 grudnia 1929).

Sprawa wydajności krochmalu nie przestaje być tematem prac i dociekań pracowni naukowych jak również poszczególnych fabryk.

W Niemczech, od kilku miesięcy, po śmierci prof. E. Parowa Zakład Badawczy dla fabrykacji krochmalu w Berlinie, wyodrębniony z Instytutu Przemysłów Fermentacyjnych pod kierunkiem znakomitego technologa krochmalnictwa Dra M. Sprockhoff'a[1]), poszczycić się już może poważnemi wynikami.

W ostatnich publikacjach pióra Sprockhoff'a poddano dokładnej krytyce dotychczas stosowaną metodę badania klejkowatości krochmalu ziemniaczanego, drogą oznaczeń wiązkości klajstrów, przygotowanych z roztworów badanego krochmalu z wodą. Metoda ta, niesłusznie w literaturze nazwana metodą Saarego, której uczony ten przed śmiercią nie zdążył jeszcze w szczegółach opracować, daje, jak to prace Sprockhoff'a udowodniły, rezultaty nieścisłe, zależne w wysokim stopniu od koncentracji rozczynu mleka krochmalowego poddanego sklajstrowaniu, jak również od temperatury klajstrowania.

Okazało się, że wskutek stosowania przy pomiarach, wykonywanych przez Martensa, ówczesnego asystenta Saarego przed 25-ciu laty, temperatury klajstrowania około 75°, otrzymywane wówczas wyniki cyfrowe mierzenia siły potrzebnej dla wyrwania płytki pomiarowej ∅ 22 *mm* ze stężałego klajstru wynosiły około 90 *g*, tymczasem pomiary dokonywane w latach ostatnich, przy zastosowaniu temperatury sklajstrowania 88°, dawały rezultaty przeciętne 20—30 *g*.

Ten tak znaczny spadek lepkości wbrew przypuszczeniom, że przyczyny szukać należy w gorszym surowcu, jakoby wskutek zdegenerowania ziemniaka przez przemineralizowanie gleby sztucznemi nawozami, Sprockhoff objaśnia wyłącznie różnicą stosowanych temperatur klajstrowania.

Oprócz temperatury, również i koncentracja klajstru krochmalowego, poddanego badaniom dla oznaczenia jego wydajności, ma wpływ decydujący na prawidłowość wyniku.

Wysoka koncentracja rozczynu wodnego krochmalu poddanego sklajstrowaniu, stosowana przy metodzie Saarego, powoduje, po ostudzeniu do temperatury pomiaru, zżelatynowanie się klajstru, dając w rezultacie, zamiast jednorodnej substancji, nadającej się do pomiaru wiskozymetrycznego, strukturę jak gdyby dwufazową.

W stężałym klajstrze tworzy się, na podobieństwo komórek węzy pszczelej, siatka z fazy prawie stałej, zawierającej dużo skrobi, obejmująca cząsteczki fazy ciekłej, uboższej w skrobię, zawierającej prawdopodobnie w roztworze część skrobi rozpuszczalną w wodzie.

Granicę koncentracji mleka krochmalowego, dla poddania go procesowi sklajstrowania i dokonania pomiaru wiskozymetrycznego w wiskozymierzu Lawaczka, ustalają doświadczenia Sprockhoff'a na 3,6%.

[1]) Z. Spiritusind. **52**. z. 46 i 47, (1929).

Większość praktycznych zastosowań przemysłowych krochmalu ziemniaczanego wymaga koncentracji wyższej, około 5%. Wzgląd powyższy przemawiał za opracowaniem metody badania właściwości krochmalu w stanie jaknajwięcej zbliżonym do stanu, w jakim go przemysł stosuje, dla tego też dla metody S a a r e g o przepisy ustalają koncentrację na 4 ½%.

Wobec stwierdzonej sprzeczności między potrzebą uzyskania jaknajściślejszych danych z pomiaru lepkości w wiskozymierzu i, może nieistotnego, dążenia do uzyskania warunków pomiaru identycznych z warunkami przemysłowego stosowania krochmalu, zdecydowano się na korzyść względu pierwszego stosować koncentracje nie przekraczające 1%.

Notując najnowsze publikacje odnośnie do metod pomiaru klejowatości kleików krochmalowych, przekonujemy się, że zastosowanie metody O t t o m a r a W o l f f'a, podane w wrześniowym zeszycie 1929 r. Przemysłu Rolnego (Przyczynek do nowych metod kwalifikowania gatunku krochmalu ziemniaczanego), było prawidłowe.

Co do samej techniki wykonania pomiaru wiskozymetrycznego, korzystając ze sposobności, uzupełniam podane w wyżej wymienionym artykule dane uwagą, że pomiar czasu wypływu z wiskozymierza należy wykonywać po upływie 60 *min* od chwili ukończenia sklajstrowania, w myśl oryginalnego przepisu O. W o l f f'a. Nawiązując do treści artykułu: „Przyczynek do nowych metod kwalifikowania gatunku krochmalu" przypominam w streszczeniu, że oprócz branych dotąd pod uwagę cech charakteryzujących gatunek: barwy, połysku, gruboziarnistości, przejrzystości, ilości pstrocin, zawartości popiołu, kwasowości (potencjalnej) i wreszcie wilgotności, nie mniej ważną, a często decydującą o gatunku krochmalu jest jego „wydajność", mierzona zdolnością wiązania większej lub mniejszej ilości wody w czasie sklajstrowania. Następnie, przyjęto za sprawdzian wydajności wartość wewnętrznego tarcia kleiku krochmalowego, mierzoną wiskozymetrycznie. Wreszcie stwierdzono brak zależności między gruboziarnistością i wydajnością krochmalu; w celu umożliwienia cyfrowych porównań między temi pojęciami, opracowano metodę mierzenia gruboziarnistości, przyjmując za miernik sumę powierzchni gałeczek skrobi w 1 *g* skrobi.

Już podczas dyskusji, z okazji wygłoszenia tego referatu na II-im Zjeździe Chemików Polskich w Poznaniu, Prof. S m o l e ń s k i zwrócił uwagę na konieczność przeprowadzenia, równoległych z badaniem gruboziarnistości i wydajności, pomiarów stężenia jonu wodorowego, kwasowości aktualnej, krochmalu.

Na przyczynową zależność wielkości tarcia wewnętrznego kleiku od P_H krochmalu, p r z e d j e g o s k l a j s t r o w a n i e m, wskazywało zresztą już zestawienie cyfr kwasowości[1]), oraz wniosek wysnuty z tego zestawienia, że może niesłusznem jest zakreślanie w tablicy kwalifikacyjnej granicy kwasowości potencjalnej dla superiorów wyższych gatunków cyfrą dopuszczalnego maksymum 0,0366, jeżeli najwyższe wydajności stwierdzone zostały w krochmalach o kwasowości 0,044—0,054.

Nie ulega wątpliwości, że wydajność krochmalu zależną jest nie od jednego, ale od więcej czynników, między innemi zapewne i od gruboziarnistości skrobi, chociażby z tego powodu, że różnoziarniste krochmale różnić się mogą między sobą procentową zawartością amylopektyny i że gruboziarnistość jest prawdopodobnie jednym ze wskaźników gatunku, oraz warunków wegetacji surowca. Chcąc poznać wpływ jednego z czynników na wydajność krochmalu, należy w badaniach porównawczych zneutralizować wpływ czynników innych, eliminując o ile możności ich zmienność. Zabieg ten przy badaniu wpływu gruboziarnistości na wydajność, między innemi i pod względem wyeliminowania zmienności P_H badanych gatunków, nie został uskuteczniony.

Odkładając badania nad gruboziarnistością krochmali na później, w obecnej pracy mamy na celu przekonanie się, czy i jaki istnieje wpływ P_H krochmalu na wydajność?

Na podstawie teorji T r y l l e r a z 1920-go roku, o pochodzeniu kwasowości w krochmalu, w wyniku której obecnie przyjmuje się, że całkowita zawartość kwasu w krochmalach pierwszych rzutów wyłącznie i jedynie pochodzi od kompleksu kwasowego nazwanego przez T r y l l e r a kwasem amylofosforowym, o charakterze zwykłego trójzasadowego kwasu orto-

---

[1]) Przemysł Roln. z. 9, 290.

fosforowego, umiemy obecnie mierzyć stan nasycenia tego kwasu, miareczkując mleczko krochmalowe badanego krochmalu przy równoległem stosowaniu wskaźników: fenoloftaleiny, oranżu metylowego i lakmusu.

Oznaczając przez f, m, l, ilości cm^3 zużytych do miareczkowania płynów mianowanych: a mianowicie: f = ilości cm^3 ługu, w obecności fenoloftaleiny, m = ilości cm^3 kwasu, w obecności oranżu metylowego i $+l$=ilości cm^3 ługu, albo $-l$ = ilości cm^3 kwasu, w obecności lakmusu, otrzymuje się podług Tryllera następujący szereg zależności:

1) dla reakcji kwaśnej w obecności lakmusu, $+l; m+l = f-l = \frac{m+f}{2}$

2) dla reakcji zasadowej w obecności lakmusu, $-l; m-l = f+l = \frac{m+f}{2}$

3) $10 . m : (m+f)$ = liczbie zmieszania Sörensena (ilość cm^3 soli w 10 cm^3 roztworu soli z jej kwasem).

Równania 1) i 2), dające arytmetyczną zależność rezultatów miareczkowania, służą nam dla sprawdzenia prawidłowości pomiaru, a z równania 3) i poniżej zamieszczonej tablicy według L. Michaelis'a ustalamy wykładnik stężenia jonów wodorowych P_H.

TABLICA I.

Stężenie jonów wodorowych w stosunku do liczby zmieszania Sörensen'a dla mieszaniny fosforanów jedno- z dwu-rzędowym.

Liczba zmieszania $10 . m : (m+f)$	P_H	Liczba zmieszania $10 . m : (m+f)$	P_H
0,3	5,4	5,0	6,8
0,4	5,5	5,6	6,9
0,5	5,6	6,0	6,97
0,7	5,7	6,2	7,0
0,8	5,8	6,8	7,1
1,0	5,9	7,2	7,2
1,2	6,0	7,7	7,3
1,5	6,1	8,1	7,4
1,8	6,2	8,5	7,5
2,2	6,3	8,7	7,6
2,6	6,4	9,0	7,7
3,2	6,5	9,1	7,8
3,5	6,6	9,3	7,9
4,4	6,7	9,45	8,0

Dla stwierdzenia zależności cyfr wydajności od stężenia P_H, ustalanego metodą wyżej podaną, przygotowano laboratoryjnie z jednego i tego samego gatunku ziemniaków, przy użyciu jednakowej wody i identycznych warunków wytwarzania skrobi z ziemniaków, cztery gatunki krochmalu różniące się tylko reakcją P_H. Do oznaczeń kwasowości, względnie alkaliczności, (cyfry: f, m i l), odważano po 10 g badanego krochmalu w stanie wilgotnym, bezpośrednio po zlaniu wody z osadu krochmalu zielonego.

Wszystkie badane krochmale wykazały na fenoloftaleinę reakcję kwaśną i na oranż metylowy reakcję alkaliczną, na lakmus krochmal I wykazał reakcję alkaliczną, krochmale II, III i IV kwaśną.

W poniższem zestawieniu wykazują cyfry f, m, l, oznaczone znakiem +: ilości cm^3 $n/10$ ługu, oznaczone znakiem —: ilości cm^3 n/10 kwasu.

Gatunek krochmalu	$f.$	$m.$	$l.$	$m+f$	$10.m:(m+f)$	P_{H+}
I	+0,5	—0,75	—0,125	1,25	6	6,97
II	+0,8	—0,4	+0,2	1,2	3,3	6,52
III	+1,1	—0,2	+0,45	1,3	1,54	6,11
IV	+1,15	—0,1	+0,525	1,25	0,8	5,8

W tych samych krochmalach stwierdzono wiskozymetrycznie wydajność. Wydajność określano najpierw w krochmalach wilgotnych z 50% wody, a potem drugi raz po wysuszeniu w suszarce elektrycznej. Rezultaty wszystkich pomiarów odniesiono do wagi krochmalu w przeliczeniu na produkt z 20% wody.

Dla ułatwienia obliczeń, zamiast wykresem O. Wolff'a dla krochmalu przyjętego przez niego za wzorcowy z wydajnością 100%, posługiwano się poniżej podaną tablicą:

Z zestawienia wyników wydajności badanego krochmalu rosnącej wciąż w miarę spadku jego wartości dla P_H, nie należy jednak, uogólniając to zjawisko, wnosić że optymum kwasowości aktualnej dla maksymalnej wydajności krochmalu znajduje się około P_H = 5,8.

Podane wyżej wyniki doświadczenia odnoszą się tymczasem tylko do warunków fabrykacyjnych miejsca dokonania próby, a więc wody fabrykacyjnej, gatunku surowca i może

wielu jeszcze innych warunków, których wpływ dotąd nie został zbadany. Dowód tego znajduję w faktach stwierdzonej wielokrotnie bardzo wysokiej wydajności dla krochmali innego pochodzenia, w których, również metodą Tryllera określone, P_H wynosiło 6,5 i 7.

TABLICA II.

Zależność czasu wypływu 200 cm^3 kleiku krochmalowego przygotowanego z krochmalu wzorcowego O. Wolffa z wiskozymierza Englera (wartości wodnej 52″) od ilości tego krochmalu zużytego do przygotowania kleiku z 250 cm^3 wody dystylowanej.

Wypływ *sek*	ilość *g*	Wypływ *sek*	ilość *g*	Wypływ *sek*	ilość *g*
68	1,910	118	2,570	168	3,025
69	1,925	119	2,580	169	3,030
70	1,935	120	2,590	170	3,035
71	1,945	121	2,600	171	3,040
72	1,960	122	2,610	172	3,045
73	1,975	123	2,630	173	3,050
74	1,990	124	2,640	174	3,055
75	2,000	125	2.650	175	3,060
76	2,010	126	2,660	176	3,065
77	2,025	127	2,670	177	3,070
78	2,040	128	2,685	178	3,070
79	2,050	129	2,700	179	3,075
80	2,065	130	2,710	180	3,080
81	2,080	131	2,720	181	3,080
82	2,090	132	2,730	182	3,085
83	2,100	133	2,740	183	3,090
84	2,115	134	2,750	184	3,095
85	2,130	135	2,760	185	3,100
86	2,145	136	2,770	186	3,105
87	2,160	137	2,780	187	3,111
88	2,175	138	2,790	188	3,115
89	2,185	139	2,800	189	3,115
90	2,200	140	2,810	190	3,120
91	2,215	141	2,820	191	3,125
92	2,230	142	2,830	192	3,130
93	2,245	143	2,840	193	3,135
94	2,260	144	2,850	194	3,135
95	2,270	145	2,855	195	3,140
96	2,285	146	2,865	196	3,145
97	2,300	147	2,870	197	3,150
98	2,310	148	2,880	198	3,155
99	2,320	159	2,890	199	3,155
100	2,335	150	2,900	200	3,160
101	2,350	151	2,910	210	3,190
102	2,360	152	2,915	220	3,225
103	2,375	153	2,920	230	3,260
104	2;390	154	2,930	240	3.300
105	2,400	155	2,940	250	3,330
106	2,415	156	2 950	260	3,370
107	2,430	157	2,955	270	3,400
108	2,440	158	2,960	280	3,430
109	2,450	159	2,970	290	3,460
110	2,465	160	2,980	300	3,490
111	2,480	161	2,985	320	3,540
112	2,490	162	2,990	340	3,600
113	2,510	163	2,995	360	3,640
114	2,520	164	3,000	380	3,690
115	2,530	165	3,010	400	3,740
116	2,540	166	3,015	450	3,860
117	2,550	167	3,020	500	3,940

Rezultaty wydajności zestawione są w tablicach III i IV.

Porównanie cyfr wydajności krochmalu w stanie wilgotnym i po wysuszeniu wykazuje, zgodnie z danemi publikowanemi przez O. Wolff'a i Samec'a, spadek wydajności wywołany procesem suszenia.

W celu przekonania się, czy sam fakt pozbawienia krochmalu wody, czy też rodzaj suszenia, a więc temperatura, czas trwania suszenia, a może przesuszenie poniżej granicy 20%, oddziałują ujemnie na wydajność, przeprowadzono pomiar wiskozymetryczny jednego i tego samego krochmalu w różnych czasokresach procesu suszenia z aparatu suszarniczego fabrycznego, t. zw. płótniarki.

Pobrano próbę *A* z najwyższego piętra 24-piętrowej płótniarki tuż z pod rozsiewacza, miejsce wzięcia próby, dla zapobieżenia omyłce, oznaczono ułożoną na płótnie w poprzek lekką listewką. Po upływie 8 *min* pobrano próbę *B* z 16-go piętra, z tej samej partji krochmalu tuż przy listewce, która razem z krochmalem posuwała się po płótnach. W taki sam sposób wzięto próbę *C* z 8-go piętra po upływie 16 *min* wreszcie po 24 *min* wzięta została próba *D* z miejsca, gdzie krochmal już wysuszony opuszcza suszarkę i w chwili wypadnięcia z suszarki listewki.

Zestawienie rezultatu pomiarów podaję poniżej.

Cyfry wydajności w granicach błędu doświadczenia nie wykazują zmiany w czasie wysuszenia krochmalu ze stopnia wilgotności 35% do 18%. (Tablica V).

Z powyższego wynikałoby więc, że w warunkach suszenia krochmalu na suszarkach płótnowych z ruchem ciągłym, przy względnie niskiej temperaturze i czasie suszenia nie przekraczającym 30 *min*, wydajność produktu nie ulega pogorszeniu. Ważnym czynnikiem zapewne jest tu także woda używana do fabrykacji. W wypadku stosowania wody o dużej twardości, w czasie suszenia krochmalu i odparowywania wody pozostają w krochmalu znaczniejsze, przedtem w wodzie rozpuszczone ilości różnych soli, które napewno wpływ na wiskozę kleiku krochmalowego wywierać mogą.

Twierdzenie więc o braku wpływu suszenia, w pomyślnych warunkach temperatury i czasu, na wydajność krochmalu, można przyjąć z zastrzeżeniem korzystnych właściwości wody fabrycznej.

TABLICA III.

Wydajności oznaczone w krochmalu wilgotnym:

Gatunek krochmalu	Ilość krochmalu wzięta do próby i w przeliczeniu na substancję z 20% *aq* w *g*	Przeciętny czas wypływu 200 cm^3 kleiku z wiskozymierza w *sek*	Wydajność w stosunku do krochmalu wzorcowego w %
I	4 × 0,6 = 2,4	(187,3 + 178,9 + 173,2) : 3 = 180	128
II	4 × 0,6 = 2,4	(277 + 262 + 255) : 3 = 264,7	140,83
III	3 × 0,6 = 1,8	(204.5 + 199,8 + 194,2) : 3 = 199,5	175,28
IV	2 × 0,6 = 1,2	(108 + 108 + 107,2) : 3 = 107,7	203,3

TABLICA IV.

Wydajności oznaczone w krochmalu wysuszonym

Gatunek krochmalu	Wilgotność w %	Ilość krochmalu wzięta do próby w przeliczeniu na wagę z 20% *aq* w *g*	Przeciętny czas wypływu 200 cm^3 kleiku z wiskozymierza w *sek*	Wydajność w stosunku do krochmalu wzorcowego w %
I	15,2	2,12	(108 + 108 + 107,4) : 3 = 107,9	115
II	13,4	2,165	(130 + 130,6 + 129,6) : 3 = 130	125
III	10,5	2,24	(222,2 + 233,4 + 233,2) : 3 = 228	145
IV	11,4	1,66	(142,4 + 138 + 136) : 3 = 138,8	169

TABLICA V.

Znak próby	% wilgotności	*f*	*m*	*l*	$\frac{10\,m}{m+f}$	Ilość krochmalu wzięta do próby w przeliczeniu na 20 % *aq* w *g*	Wydajność %
A.	35,55	+ 1,6	— 0,1	+ 0,75	0,59	1,61	195
B.	33,3	—	—	—	—	1,584	200
C.	25,9	—	—	—	—	1,667	193
D.	18,4	+ 1,8	— 0,08	+ 0,86	0,43	1,530	207,8

ZUSAMMENFASSUNG.

Ergiebigkeit der Kartoffelstärke.

Die Kartoffelstärke verbrauchenden Industrien stellen immer schärfere Forderungen an eine möglichst grosse Ergiebigkeit der zu liefernden Kartoffelstärke.

Es wird auf die Fortschritte auf dem Gebiete der Messmetoden der Ergiebikeit im Stärkekleister und auf die eingehende Kritik der Metode von O. Saare hingewiesen.

M. Sprockhoff schlägt, an Stelle der Metode von O. Saare, die Metode von O. Wolff vor, der Viskosemessung in dünnen Stärkekleisterlösungen.

Im Anschluss an die Ergiebikeitsfeststellungen in Kartoffelmehlen, teilt der Verfasser die Resultate seiner Untersuchungen über die Abhängigkeit der Werte der inneren Reibung einer dünnen Kleisterlösung von den, im Stärkemehle vor der Verkleisterung festgestellen, P*H*—Zahlen mit, und weist darauf hin, dass ein allgemein gültiges Optimum des P*H* — Wertes für das gesuchte Maximum der Ergiebigkeit, in Angesicht noch anderer in ihrer Wirkung auf die Ergiebigkeit. noch nicht genügend erforschter, Faktoren, vorläufig nicht festgesetzt werden kann. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Toruń 11 grudnia 1929.

Siarczan amonowy z gipsu

La fabrication du sulphate d'ammonium par le gypse.

L. WASILEWSKI, A. KACZOROWSKI i S. ŻABICKI
Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego.

(Nadeszło dnia 16 lutego 1930 r.)
Komunikat 19.

Jakkolwiek sprawa wykorzystania kwasu siarkowego, zawartego w gipsie jest sprawą już oddawna roztrząsaną, to jednak zagadnienie przemysłowej przeróbki gipsu na kwas siarkowy, lub siarczan amonowy, stało się aktualne dopiero od roku 1914, gdy wskutek sytuacji wojennej, w niektórych krajach Europy zabrakło surowców do kwasu siarkowego, mianowicie pirytów i blendy. W początkowym okresie naszego samodzielnego bytowania, mieliśmy kwasu siarkowego, pochodzącego z różnych źródeł, w pierwszym rzędzie z blendy, znaczny nadmiar, nie było więc to zagadnienie zbyt palące. Należało jednak przewidywać, że w niedługim czasie przy pewnem ożywieniu się życia przemysłowego, kwasu siarkowego zabraknie, co też w rzeczywistości miało miejsce. Wprawdzie obecnie mamy znów wystarczającą ilość kwasu, należy to jednak przypisać depresji naszego życia przemysłowego. Dlatego też w Chemicznym Instytucie Badawczym zajęliśmy się zbadaniem całokształtu sprawy wykorzystania H_2SO_4 z gipsu na tej lub innej drodze, dla zaspokojenia ewentualnego braku kwasu siarkowego.

Zasadniczo istnieją trzy główne kierunki, względnie grupy metod, któremi zdąża się do wykorzystania siarki z naturalnego siarczanu wapnia:

1) albo prażenie gipsu samego, lub z domieszkami, celem uzyskania gazów o odpowiedniem stężeniu dwutlenku siarki i przerabiania go na kwas siarkowy,

2) albo redukowanie siarczanu wapnia do CaS, wydzielanie H_2S, a potem utlenianie do wolnej siarki, lub też kwasu siarkowego,

3) albo otrzymywanie wprost siarczanu amonowego, lub innych siarczanów z gipsu przez podwójną wymianę na drodze mokrej.

Najbardziej rentownym sposobem chemicznego wyzyskania gipsu wydaje się sposób trzeci. Dlatego tym właśnie problemem zajęliśmy się przedewszystkiem.

Okres wojenny i powojenny wysunął cały szereg nowych pomysłów technicznych i rozważań teoretycznych, mających na oku jak najpraktyczniejsze ujęcie i zastosowanie w życiu przemysłowem omawianej sprawy.

Tak więc Badische Anilin und Sodafabrik[1]) otrzymuje siarczan amonowy z gipsu, amonjaku i bezwodnika węglowego, pracując przy pewnym nadmiarze amonjaku w stosunku do bezwodnika węglowego, w kotłach zaopatrzonych w mieszadła. Temperatura nie przekracza 60°. Płyn absorbujący chłodzi się mocno podczas wprowadzania amonjaku, jednak przed wprowadzeniem gazów zawierających bezwodnik węglowy.

C. Otto et Com. G. m. b. H.[2]) przeprowadza surowe gazy dystylacyjne wprost przez specjalne kolumny reakcyjne. Do szlamu gipsowego dodaje materjały obojętne celem podniesienia rozpuszczalności gipsu (np. sól kuchenną). Koncentrację szlamu gipsowego dobiera taką, żeby większa część wytworzonego siarczanu amonu pozostała w szlamie w formie stałej.

Société Industrielle de Produits Chimiques à Paris[3]) dodaje tyle siarczanu wapnia do roztworu węglanu amonu, ile, jak wiadomo z doświadczenia, odpowiada ilości węglanu amonu, który ma być rozłożony, aby otrzymać w osadzie wyłącznie węglan wapnia.

Société Industrielle de Produits Chimiques w Cuise-Lamotte[4]) przeprowadza wymianę węglanu amonowego z gipsem w stężonych roztworach. Roztwór węglanu amonowego ogrzany do 30° wprowadza w reakcję z gipsem i następnie utrzymuje około 70° aż do ukończenia rozkładu.

Chemische Industrie A. G. i Dr. Franz Wolf[5]) działa na mieszaninę gipsu i wody

---

[1]) Pat. niem. 336.767, 300.724 i 382.004.
[2]) Pat. niem. 299.621, 299.622, 333.117 i 309.975.
[3]) Pat. franc. 427.065.
[4]) Pat. niem. 253.553, 270.532 i 345.256.
[5]) Pat. niem. 299.752.

pogazowej bezwodnikiem węglowym pod ciśnieniem.

Prócz powyższych, istnieje jeszcze cały szereg innych sposobów otrzymywania $(NH_4)_2SO_4$ z gipsu, amonjaku i bezwodnika węglowego metodą perjodyczną. Kalkulacyjnie jednak z powodu dużych strat surowców (NH_3,CO_2) sprawa ta nie wygląda tak korzystnie, jakby mogła się przedstawiać przy lepszej aparaturze.

U nas sprawą siarczanu amonowego z gipsu w ujęciu teoretycznem jeden z pierwszych zajmował się Prof. D o m i n i k[1]). Opracował on i ogłosił swe prace nad szybkością reakcji gipsu z roztworami kwaśnego węglanu amonu. Na skalę półtechniczną podjęto prace w Chemicznym Instytucie Badawczym jeszcze w r. 1925.

Możliwość teoretyczna otrzymania $(NH_4)_2SO_4$ z gipsu istnieje, ponieważ węglan wapnia jest trudniej rozpuszczalny od siarczanu wapnia i łatwo można przesuwać równowagę tej reakcji w pożądanym kierunku.

Ponieważ przy rozpuszczaniu gipsu wobec węglanu amonu stale ubywają jony wapniowe $(Ca^{\cdot\cdot}+CO_3''=CaCO_3)$, przeto coraz nowe ilości gipsu mogą się rozpuszczać.

Szybkość tworzenia się siarczanu amonu proporcjonalna jest więc do pewnej granicy stężenia jonów CO_3 i do szybkości rozpuszczania się gipsu:

$$CaSO_4+(NH_4)_2CO_3=CaCO_3+(NH_4)_2SO_4.$$

Oczywiście winny być spełnione tutaj dwa warunki: aby rozpuszczalność gipsu nie zmieniała się (co naogół zachodzi), oraz aby stężenie jonów CO_3 było proporcjonalne do stężenia węglanu amonu. Ten ostatni warunek można w przybliżeniu zachować w roztworach rozcieńczonych.

Powyżej temperatury 60^0, bez zastosowania ciśnienia, reakcja gipsu i węglanu amonu, oraz siarczanu amonowego i kredy idzie w lewo, zamiast w prawo, ponieważ wskutek rozkładu ubywają z reakcji CO_2 i część NH_3, a więc produkty z lewej strony równania.

Jak wynikało z przeprowadzonych niejednokrotnie doświadczeń, szybkość reakcji w ogólności wzrasta znacznie wraz z temperaturą. W tym wypadku powyżej 60^0 reakcja się cofa, można jednak zapobiedz temu przez zwiększenie ciśnienia, przez co sztucznie podnosi się koncentracja NH_3 i CO_2 w roztworze.

W celu osiągnięcia dostatecznej dla techniki szybkości reakcji należałoby więc pracować w wyższych temperaturach w aparaturze zamkniętej pod ciśnieniem.

Doświadczenia te przeprowadziliśmy w żelaznym autoklawie, mianowicie ogrzewano roztwór węglanu amonu i gipsu pod ciśnieniem 2 do 3 *atm* i otrzymano kilkudziesięcio, a nawet dziewięćdziesięcio kilka procentowe wydajności siarczanu amonu, zależnie od tego, z jakiemi nadmiarami węglanu amonowego pracowano, oraz w jakich odstępach czasu kończono reakcję. Na skutek takich wyników zdecydowaliśmy się na pracę w aparacie pod ciśnieniem, jednakże systemem ciągłym, dla uniknięcia wielkich strat surowców.

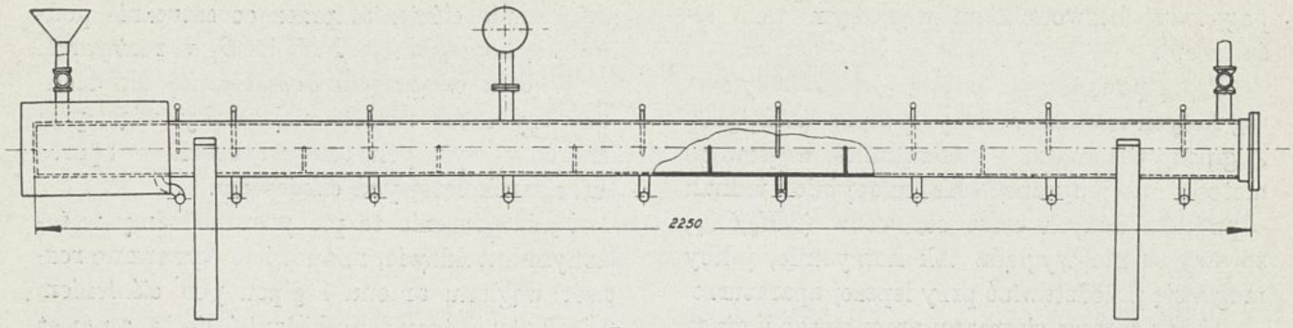
Zaprojektowano tedy dla tego celu aparat, złożony z kilku rur poziomych, w których celowo utrzymywano znaczny wzrost temperatur od miejsca doprowadzania materjałów dla przeróbki, aż do miejsca odbierania przereagowanej masy. Tutaj w przeciwprądzie z jednej strony amonjaku i gipsu, a z drugiej CO_2 powinien był powstawać siarczan amonu, przytem bez żadnych strat przy otwieraniu aparatu.

Oczywiście nie jest korzystnem stosowanie węglanu amonu, gdyż niepotrzebne podrożenie obciążyłoby cenę produktu i dlatego stosowaliśmy wprost CO_2 i zawiesinę rozdrobnionego gipsu w wodnym roztworze amonjaku.

Powstała tutaj dość ważka wątpliwość, czy aparat wytrzyma nagromadzenie węglanu amonu, który będzie powstawał na początku pierwszej rury. Rozkład bowiem termiczny spowoduje ulatnianie się CO_2 i NH_3 do coraz zimniejszych części aparatu, aż wreszcie mógłby grozić zatrzymaniem masy wskutek nagromadzenia kryształków węglanu amonu.

Dla wyjaśnienia ewentualnego zachowania się materjałów w czasie procesu zbudowano specjalny aparat do doświadczeń wstępnych. Składał się on z długiej rury, podzielonej przy pomocy poprzecznych ścianek działowych, sięgających mniej więcej do połowy przekroju rury, na dziewięć sekcyj, z których pierwsza otoczona była łaźnią olejową, ostatnia zaś zanurzona do chłodnicy wodnej. Wszystkie sekcje posiadały komunikację między sobą tak, że aparat działał jak pozioma chłodnica zwrotna. Na pięciu sekcjach umieszczono termometry.

---
[1]) Przemysł Chem. 4. 81. (1920).

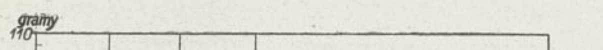


Rys. 1.

W aparacie tym (rysunek 1) przeprowadzono szereg doświadczeń nad zachowaniem się roztworu węglanu amonu w temperaturach wysokich, pod ciśnieniem 2, 3, 4 *atm*. Chodziło o to, czy pod ciśnieniem np. 4 *atm* w temperaturze wrzenia roztwór węglanu amonu oddaje całkowicie swój amonjak (oraz po jakim czasie), wreszcie czy gromadzą się kryształy węglanu w ostatniej przegródce rury najchłodniejszej.

Doświadczenia dały ciekawy wynik. Okazało się przedewszystkiem, że resztki amonjaku wypędzić jest trudno w krótkim czasie. Naogół jednak przeszło 90% węglanu rozkłada się dostatecznie szybko w temperaturach bliskich wrzenia pod odpowiedniemi ciśnieniami.

Nagromadzenie węglanu miało miejsce nie w najchłodniejszej części aparatu, a na odcinku, mającym temperaturę 27-50⁰, gdzie rozpuszczalność jego jest większa.



Rys. 2.

Wykres na rysunku 2 przedstawia krzywe wzrostu ilości CO_2 i NH_3 w gramach na litr roztworu w miarę wzrostu temperatury.

Jak widać z doświadczenia, węglan amonu nie ma tendencji gromadzenia się w najzimniejszych częściach aparatu. W tych zaś cieplejszych częściach, gdzie mogłoby nastąpić wypadanie soli węglanu z przesyconego roztworu, nie mamy już, przy wymianie z siarczanem wapnia w zawiesinie, stężeń zbyt wysokich, ponieważ znaczna część węglanu amonu przeszła w siarczan amonowy, który jest znacznie łatwiej rozpuszczalny.

Stąd można było wysnuć wniosek, że nie należy obawiać się zatkania aparatu w początkowej jego części, gdzie zimna masa świeżego gipsu potęgowałaby jeszcze tę nieprzyjemną ewentualność.

Jeżeli chodzi o chemizm reakcji pomiędzy kwasem węglowym i amonjakiem, to sprawą tą zajęli się po wojnie Weiser i Terres[1]). Wykonali oni szereg analiz i badań mikroskopowych złoża krystalicznego, powstającego przy różnych stosunkach amonjaku, bezwodnika węglowego i wody i przy rozmaitych temperaturach.

Zbadali oni cztery izotermy dla CO_2, NH_3 i H_2O poniżej temperatury rozkładu i w samej temperaturze rozkładu, wykazując tworzenie się szeregu związków. Najciekawszą część pracy, to jest pracę powyżej 60⁰, pod ciśnieniem, musieli wstrzymać z powodu braku aparatu, wytrzymującego wyższe ciśnienie. Tę część pracy wykonali w kilka lat później inni badacze, przedewszystkiem Jänecke[2]).

Tej czysto teoretycznej stronie zagadnienia poświęciliśmy tylko tyle uwagi, ile koniecz-

[1]) Z. Elektrochem. **27**. 177. (1921).

[2]) Ernst Jänecke, Z. Elektrochem. **35**. 716. (1929).

nem było, ażeby zorjentować się co do możliwości i warunków przebiegu procesu podwójnej wymiany pomiędzy gipsem, a CO_2 i NH_3 przy zastosowaniu aparatów, pracujących systemem ciągłym. Chodziło nam zatem o zebranie czysto praktycznych danych, odnoszących się do samego zachowania się tych ciał w warunkach koniecznych dla szybkiego, technicznego przeprowadzenia owej wymiany. Charakter produktów stałych, które mogłyby w pewnych warunkach pod ciśnieniem powstawać, nie był dla nas interesujący, gdyż jak stwierdziliśmy reakcja wymienna powinna przebiegać w warunkach takich, przy których węglan amonowy pozostaje w roztworze.

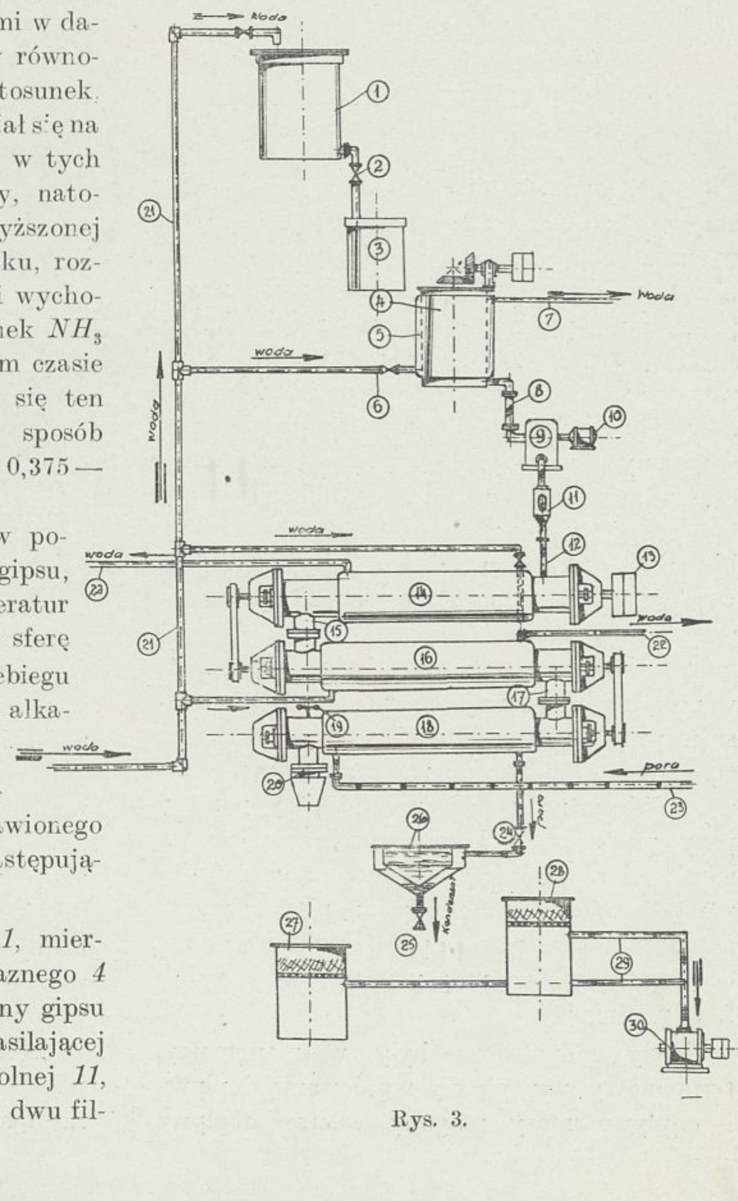
Z doświadczeń, przeprowadzonych na rurze z poprzecznemi działowemi ściankami, mogliśmy wyprowadzić jeszcze jeden bardzo ważny wniosek. Mianowicie, gdyśmy zbadali stosunek pomiędzy NH_3 a CO_2, pozostającymi w danej przestrzeni fazy ciekłej w rurze w równowadze, to mogliśmy zaobserwować, że stosunek w przestrzeniach chłodniejszych, zmieniał się na korzyść zawartości CO_2, czyli roztwór w tych miejscach stawał się jakgdyby kwaśny, natomiast w miejscach o temperaturze podwyższonej zwiększa się stosunkowo ilość amonjaku, roztwór staje się alkaliczny. Tak np. jeśli wychodziliśmy z roztworu, w którym stosunek NH_3 do CO_2 był równy 0.387, to po pewnym czasie w kolejnych miejscach rury, ustalał się ten stosunek od końca ogrzewanego w sposób następujący 0,521 — 0,476 — 0,387 — 0,375 — 0,350.

Oczywiście taki rozkład stosunków pozwala mieć pewność, że zawiesina gipsu, przechodząc kolejno od obszaru temperatur niższych do wyższych, musi napotkać sferę najkorzystniejszych warunków dla przebiegu wymiany, to znaczy obojętną lub też alkaliczną.

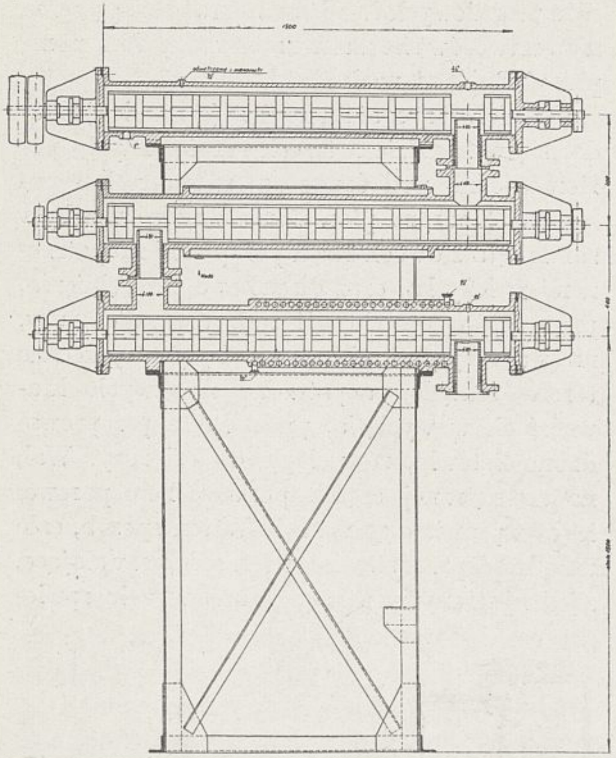
Aparatura zaprojektowana dla przeprowadzenia w ten sposób przedstawionego procesu (rysunek 3) składała się z następujących części:

Zbiornika na roztwór amonjaku *1*, miernika dla amonjaku *3*, mieszalnika żelaznego *4* z mieszadłem do sporządzania zawiesiny gipsu w NH_4OH pompy rotacyjnej *9* zasilającej aparat zawiesiną gipsu latarni kontrolnej *11*, właściwego aparatu reakcyjnego *14-20*, dwu filtrów próżniowych *27-28*, dwu panwi do zagęszczania roztworów siarczanu amonowego *26* i pompki próżniowej wodnej *30*.

Właściwy aparat reakcyjny (rysunek 4) składał się w zasadzie z trzech rur żelaznych, poziomo jedna pod drugą zmontowanych i połączonych rurami pionowemi. Każda rura była zamknięta z dwóch stron pokrywani zaopatrzonemi w łożyska, oraz dławikowe uszczelnienia, przez które przechodził wał. Wewnątrz rury, na wale tym, umieszczone były poprzeczne tarcze okrągłe, zaopatrzone na swych krawędziach w wycięcia, przez które przeprowadzono listewki, równolegle do osi rury. Wał, na zewnętrznej części, posiadał koło pasowe, które wprawiało go w ruch. W ten sposób, całe urządzenie przedstawiało mieszadło, pozwalające, z jednej strony, na utrzymywanie w ruchu zawie-



Rys. 3.



Rys. 4.

siny, oraz zapobieganie osiadaniu na dolnej części rury, czy to $CaSO_4$, czy $CaCO_3$, z drugiej zaś strony, utrudniające mieszanie się cieczy wzdłuż rury. Skutkiem tego warstwy, które jeszcze w zupełności nie przereagowały, nie mogły stykać się zbyt silnie z warstwami, posiadającemi już ustaloną równowagę chemiczną. Dla dalszego jeszcze utrudnienia mieszania się świeżej zawiesiny z masą, znajdującą się już dłuższy czas w aparaturze, przed każdą rurą pionową, łączącą górną rurę poziomą z dolną, ustawiony był próg, rodzaj przelewu, który pozatem współdziałał przy ustaleniu się poziomu cieczy reagującej w aparacie.

Środkowa i górna rura były zaopatrzone w urządzenia, pozwalające na chłodzenie aparatu przy pomocy zimnej wody. Natomiast rurę dolną zaopatrzono w zewnętrzny płaszcz, pozwalający na ogrzewanie jej przy pomocy pary przegrzanej. Ponieważ okazało się, że rura dolna posiadała nieszczelną wężownicę w płaszczu, oraz nieszczelny sam płaszcz, przeto zarzucono ogrzewanie parą, a zastosowano ogrzewanie gazowe przy pomocy dwóch palników podłużnych.

Rury zaopatrzone były w manometry, termometry, wentyle dla regulowania dopływu i odpływu masy reagującej, oraz dopływu i odpływu wody chłodzącej i pary do ogrzewania. Mieszadła obracano przy pomocy kół pasowych, pędzonych z transmisji. Dolną rurę w uwzględnieniu, że mogłaby tutaj już zdarzyć się ciecz o reakcji kwaśnej, wyołowiono dokładnie. Załączony rysunek 5 przedstawia ogklny widok tej aparatury.

Na zaprojektowany aparat udzielono Chemicznemu Instytutowi Badawczemu patentu polskiego Nr. 50, samą zaś metodę zgłoszono do ochrony patentowej dn. 8. XI. 28 r. (P. 24800) U. P. 27748.

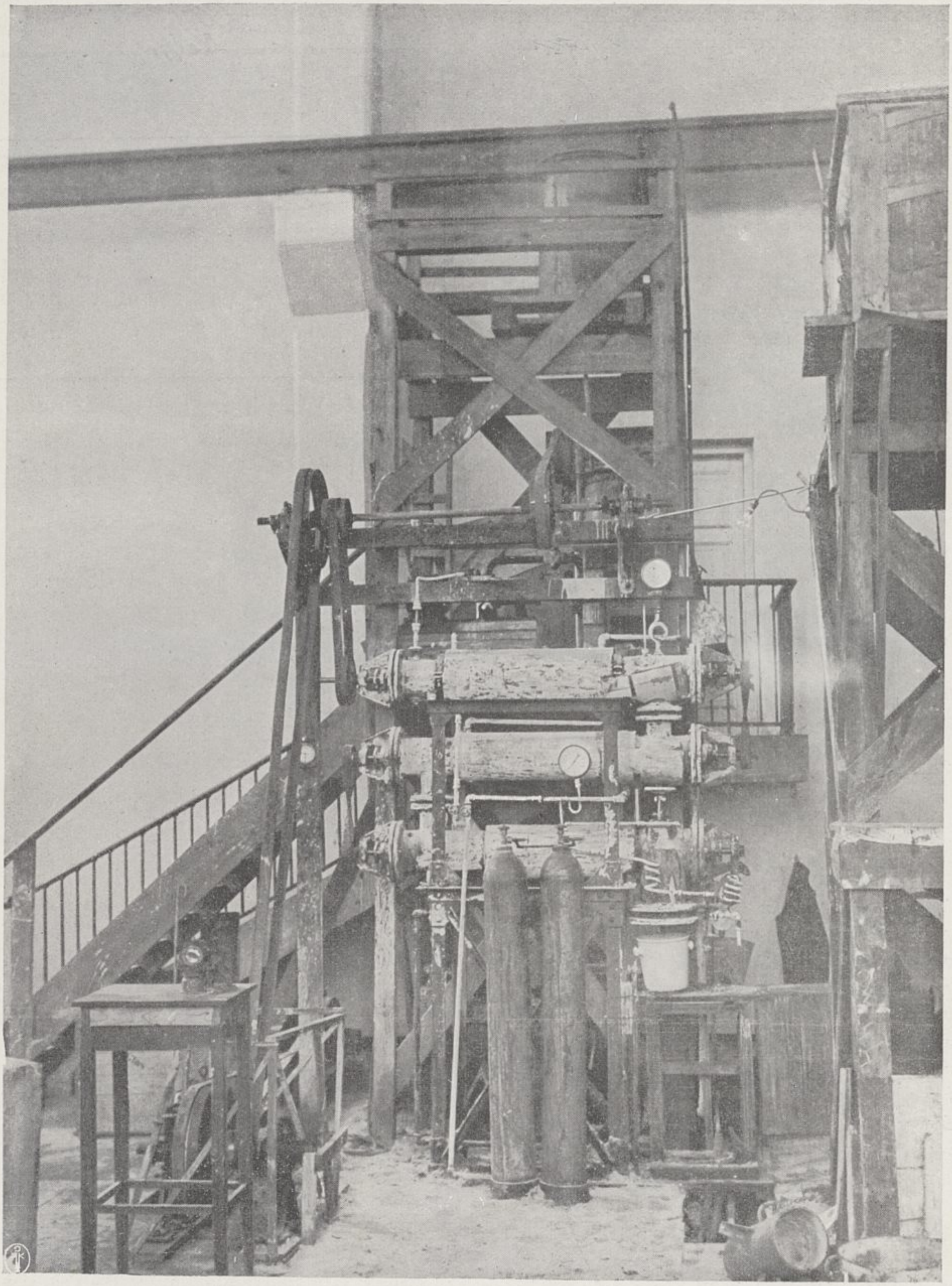
Pary żywej (bezpośredniej) używano do przedmuchania odbieralnika co 15 *min* w celu uniknięcia zatkania go osadem kredy. Wilgotna para zapobiega temu, choć okazało się później, że istnieje możliwość zupełnego odcięcia pary bez większej szkody dla procesu.

Kwas węglowy doprowadzano z butli stalowych pod ciśnieniem 2 do 3 *atm*.

Jak powiedziano wyżej, proces miał być przeprowadzony w sposób ciągły na zasadzie przeciwprądu NH_3 i gipsu z jednej strony, zaś bezwodnika węglowego i pary wodnej z drugiej. Zastosowano, w myśl dotychczasowych danych teoretycznych, wyższą temperaturę aż do punktu wrzenia otrzymanej zawiesiny kredy, w celu przyśpieszenia reakcji rozkładu resztek węglanu i odpędzenia NH_3 z dolnej rury aparatu, oraz wyższe ciśnienie, w celu zapobieżenia rozkładowi węglanu.

Temperaturę utrzymywano w aparacie w ten sposób, że ogrzewano tylko połowę dolnej rury do około 120°, natomiast chłodzono silnie początek górnej rury do około 14° i zlekka środkową rurę, utrzymując ją na około 50°. Chłodzenie tutaj ma między innemi na celu otrzymanie odpowiednio stężonego roztworu węglanu amonu. W ten sposób otrzymuje się stopniowy spadek temperatury od końca do początku aparatu, co daje tę pewność, że istnieje zawsze jakieś miejsce w środkowej rurze (35 — 50°), gdzie leży optimum warunków dla przesunięcia równowagi reakcji w prawo, a więc odpowiednio wysoka temperatura, dostateczne stężenie węglanu amonowego, stosowny charakter obojętny roztworu, no i odpowiednio wysokie ciśnienie, zresztą jednakowe w całym aparacie.

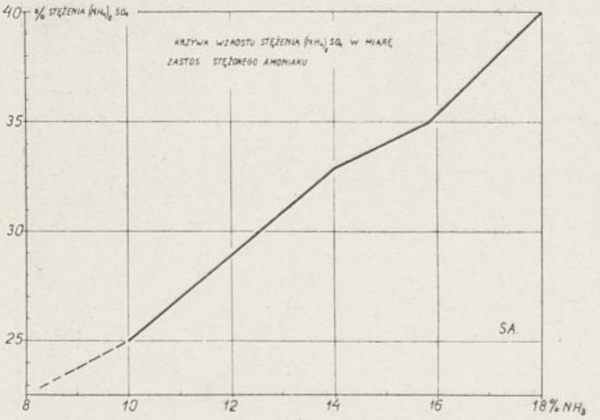
Niema zatem konieczności utrzymywania jakiejś określonej optymalnej temperatury, którą zresztą trudno byłoby określić w danych



Rys. 5.

warunkach, a wystarczy ogrzać dostatecznie i podtrzymać temperaturę wrzenia zawiesiny na końcu aparatu, a w amonjakalnej zawiesinie gipsu, wchodzącej do aparatu, utrzymać temperaturę 10—15°.

W czasie prowadzenia ruchu badano wpływy temperatury, ciśnienia, stężenia i nadmiaru amonjaku, oraz szybkości przepuszczania zawiesiny na wydajność i koncentrację siarczanu amonu i straty amonjaku. Okazało się, że przy stosunku 12:50, 18%-ego amonjaku do gipsu, otrzymuje się rezultaty najlepsze, a mianowicie 40%-owe roztwory siarczanu amonowego, przy szybkości przepuszczania zawiesiny przez aparat 800 *kg*/dobę. Roztwór siarczanu zawierał *ok.* 0,5—1% wolnego amonjaku, który należało zobojętnić odpowiednią ilością kwasu siarkowego.



Rys. 6.

Krzywa na rysunku 6. przedstawia wzrost stężenia roztworu siarczanu amonowego w miarę wzrostu stężenia użytego amonjaku. Przebieg krzywej nie wymaga bliższego wyjaśnienia, jest zrozumiały sam przez się. Zwrócono baczną uwagę na utrzymanie dokładnej szczelności aparatu, celem uniknięcia tą drogą strat amonjaku. Odpuszczano zawiesinę z aparatu przez wentyl spustowy i sączono na pompie próżniowej. Osad z drobno krystalicznego węglanu wapnia sączy się bardzo dobrze i nie jest hygroskopijny. Zawiera poniżej 0,2% amonjaku, oraz 1 2% nierozłożonego gipsu. Można z niego wyrabiać nitro-chalk lub cement. Jak z tablicy 1 jest widoczne, dadzą się dobrać takie warunki prowadzenia procesu, przy których możliwem staje się uzyskanie 96,5 do 98,5% SO_3 zawartego w gipsie.

TABLICA 1

Procentowe wyzyskanie SO_3 z gipsu w postaci $(NH_4)_2SO_4$.

Nr. biegu i próbki	Wydajność SO_3 zaw. w gipsie	Nr. biegu i próbki	Wydajność SO_3 zaw. w gipsie
34/7	98,5%	36/5	97,3%
34/8	98,4 „	36/7	97,8 „
34/9	98,3 „	36/8	97,8 „
34/10	96,5 „	36/9	97,3 „
35/6	96,8 „	37/1	96,6 „
35/8	97,5 „	37/3	97,2 „
35/9	97,6 „	37/4	98,0 „
35/10	97,0 „	37/5	97,8 „
36/4	98,2 „	37/6	97,9 „

Tablica powyższa podaje nam wydajności SO_3 uzyskane przy rozmaitych sposobach prowadzenia aparatu i rozmaitych warunkach termicznych. Straty amonjaku w procesie są bardzo małe.

Tablica 2 przedstawia wykaz danych liczbowych z kilku biegów aparatu dla otrzymywania siarczanu amonowego z gipsu. W początkowych próbach, uwidocznionych na tej tablicy, zmieniano stężenie amonjaku. W miarę zwiększania stężeń amonjaku (14—18%) wzrastały stężenia otrzymanych roztworów siarczanu amonowego. Zawiesinę gipsu w wodzie amonjakalnej przepuszczano z szybkością 18*l/godz*. Następnie zwiększono szybkość przepuszczania zawiesiny i jak widać z prób 127, 129, 131 w miarę powiększania szybkości temperatura w dolnej części aparatu zaczęła spadać i już przy szybkości 36 *l/godz*, pomimo energicznego podgrzewania, nie można było na naszym aparacie podnieść temperatury powyżej 110°. Wskutek tego, odpędzenie amonjaku z dolnej rury było słabsze i więcej amonjaku wolnego uchodziło wraz z roztworem siarczanu amonowego. Te ilości jednak są niewielkie i mogą być z łatwością wiązane przez dodatek minimalnych ilości kwasu siarkowego. Jak widać z tej tablicy, na aparacie o podanych wymiarach, można przepuszczać zawiesinę gipsu nawet z szybkością 36 *l/godz* bez szkody dla otrzymanego produktu i wydajności. Możnaby utrzymać nawet i wyższą zdolność przeróbczą aparatu, ponieważ szybkość reakcji przy danych temperaturach jest bardzo duża. Chodzi tylko o doprowadzenie takiej ilości ciepła do masy

TABLICA 2

L. p.	Data 1928 r.	Bieg	Nr. kolejny próbki	Stosunek surowców 100-%wych $NH_3:CaSO_4\cdot 2H_2O:H_2O$	Stężenie NH_3 w zawiesinie %	Temperatura zawiesiny: rura I	rura II	rura III przy końcu	Ciśnienie kg/cm^2	Szybkość zawiesiny $l/godz$	Ilość osadu i odcieku przy wyjściu z aparatu: A odcieku cm^3	B osadu g	Stosunek $B:A$	Stężenie $(NH_4)_2SO_4$ w odciekach wagowo %	NH_3 wolny w odcieku g/l	NH_3 całkowity w osadzie suchym %	SO_3 całkowity w osadzie suchym %	Dopuszczanie pary bezp. do aparatu	Ile razy płókano osad	UWAGI
92	7.XI.	33	7	12:55:73	14	16°	38°	125°	2	18	1290	1150	1:1,1	33	3,5	—	—	co 15 *min*	3	
93	„	„	8	„	„	„	36°	120	„	„	1150	1020	„	„	„	2,7	4,1	„	„	
94	„	„	9	„	„	„	36°	120	„	„	1300	990	1:1,3	„	3,1	—	—	„	„	
95	„	„	10	„	„	„	37°	120	„	„	1050	900	1:1,2	„	4,2	3,4	4,9	„	„	
102	16.XI.	34	7	12:50:63	16	15°	28°	120	„	„	1200	960	1:1,2	36	4,4	0,1	1,2	„	6	
103	„	„	8	„	„	„	28°	113	„	„	1130	880	1:1,3	35	6,0	0,2	1,3	„	„	
104	„	„	9	„	„	„	29°	115	„	„	1180	1030	1:1,1	37	8,4	0,2	1,4	„	„	
105	„	„	10	„	„	„	41°	118	„	„	1200	960	1:1,2	38	2,9	0,2	2,8	„	„	
113	20.XI.	35	8	12:50:54	18	17°	25°	115	„	„	1225	1270	1:0,9	39	7,7	0,7	2,0	„	„	
114	„	„	9	„	„	18°	25°	115	„	„	1105	1170	1:0,9	39	—	0,5	1,9	„	„	
115	„	„	10	„	„	19°	28°	115	„	„	1225	1200	1:1,0	40	7,9	0,6	2,4	„	„	
119	4.XII.	36	4	„	„	14°	38°	122	„	„	1255	900	1:1,4	38	4,9	0,5	1,5	„	„	
121	„	„	6	„	„	14°	42°	117	„	„	1270	1100	1:1,1	40	4,9	—	—	„	„	
124	„	„	9	„	„	14°	44°	120	„	„	1150	1130	1:1,0	39	—	1,0	2,2	„	„	
127	6.XII.	37	2	„	„	18°	43°	120	„	20	1250	1230	1:1,0	39	4,4	0,7	2,8	„	„	
129	„	„	4	„	„	18°	48°	115	„	28	1130	1000	1:1,0	39	7,5	0,1	1,6	„	„	
131	„	„	6	„	„	18°	56°	110	„	36	1230	1230	1:1,0	40	17,9	0,6	1,7	„	„	bieg na próbę szybkości

przepuszczanej przez aparat, ażeby masę tę można było ogrzać w dostatecznie szybki sposób do wymaganej temperatury.

STRESZCZENIE.

1. Przeprowadzono na skalę półtechniczną próby, mające na celu otrzymanie siarczanu amonowego z gipsu systemem ciągłym na zasadzie przeciwprądu NH_3 i zawiesiny gipsu z jednej strony, oraz CO_2 i pary wodnej z drugiej strony.

2. Zaprojektowano i zastosowano do tego celu aparat złożony z kilku rur poziomych, posiadających wewnątrz mieszadło (tarcze osadzone na wspólnym wale i na obwodzie połączone równoległemi do wału listwami) celem utrzymania zawiesiny w ruchu, oraz przeszkodzenia zbyt szybkiemu mieszaniu się świeżej masy ze znajdującą się już w aparacie.

3. W aparacie utrzymywano celowy spadek temperatur od miejsca doprowadzenia zawiesiny amonjaku i gipsu około 14° do miejsca odbierania przereagowanej masy około 120° Ciśnienie wynosiło 2—3 *atm.*

4. Otrzymano 40%-owe roztwory siarczanu amonowego przy stosunku 12:50, 18%-wego amonjaku do gipsu, przy szybkości przepuszczania zawiesiny przez aparat około 800 *kg/dobę*.

5) Wyzyskiwano 96,5 — 98,5% SO_3 zawartego w gipsie. Straty amonjaku można było sprowadzić poniżej 0,2% (w osadzie).

6. Otrzymany produkt był czysty i zawierał niewielką domieszkę gipsu.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wurde ein Verfahren zur Gewinnung von Ammonsulfat mittels eines kontinuierlich arbeitenden Apparates in halbtechnischer Skala durchgeführt. Dieses beruht auf der gegenseitigen Einwirkung nach dem Gegenstromprinzip von einerseits einer Aufschwemmung von NH_3 und Gips und andererseits von Wasserdampf und CO_2.

2. Es wurde ein entsprechender Apparat konstruiert; er besteht aus einigen horizontalen Röhren, die entsprechende Rührwerke bezitzen (bestehend aus mehreren Scheiben die auf einer gemeinsamen Achse befestigt und auf ihrem Umkreise mit einigen Leisten verbunden sind) um die Suspension in Bewegung zu erhalten und zu verhindern, dass sich die eintretende Masse zu schnell mit der schon im Apparat befindlichen vermischt.

3. Im Apparat wurde zielgemäss ein Temperaturanstieg von *ca* 14° beim Eintrittspunkt der Ammoniak-Gips-Aufschwemmung bis auf *ca* 120° beim Austrittpunkt der Masse aufrechterhalten. Der Druck im Apparat betrug 2—3 *Atm*.

4. Bei einem Leistungsvermögen der Apparatur entsprechend dem Durchgang von 800 *kg* der Aufschwemmung in 24 *St* und bei Anwendung eines Gemisches von Gips mit 18%-gem NH_3 im Verhältnis von 50:12 wurden 40%-ge Ammonsulfatlösungen erhalten.

5. Die Ausbeute des im Gips enthaltenden SO_3 betrug 96,5 — 98,5%. Die Verluste an Ammoniak in den Rückständen betragen nicht über 0,2% der eingeführten Ammoniakmenge.

6. Das Endprodukt ist rein und enthält nur eine geringe Menge vom Gips.

Ze Sprawozdań Polskiej Akademji Umiejętności.

Extrait des comptes rendus de l'Académie des Sciences Polonaise.

Na zwyczajnem posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 23 lipca 1929 r. czł. L. Birkenmajer przedstawia pracę p. t. *Meletemata Copernicana.*

Praca, składająca się z sześciu odrębnych rozdziałów, omawia różne szczegóły odnoszące się do życia i działalności Mikołaja Kopernika. W pierwszym rozdziale autor wykazuje, że po szkółce świętojańskiej w Toruniu, gdzie przyszłego naszego astronoma uczono abecadła, spędził on kilka lat na nauce u „Kanoników włocławskich". Szkoła ta kanoników tamtejszej kapituły posiadała wówczas najlepszą reputację wśród t. z. „kolonji uniwersytetu krakowskiego". Była ona kierowaną przez magistrów i bakałarzy delegowanych przez rzeczony uniwersytet. Osiedlenie się Mikołaja Kopernika na lat kilka przy tej szkole, która była przygotowaniem do poważniejszych studjów uniwersyteckich, było tembardziej wskazane, że wuj jego i dobroczyńca Łukasz Warzenrode, a po śmierci ojca naszego astronoma (Mikołaj Kopernik starszy zmarł w r. 1483) jego opiekun, był wówczas kanonikiem katedry włocławskiej, a wkrótce potem (1478), jako archidjakon kaliski jej prałatem.

Drugi rozdział pracy autora jest poświęcony rozwiązaniu kwestji, gdzie w Krakowie mieszkali bracia Andrzej i Mikołaj Kopernikowie podczas swych studjów na uniwersytecie krakowskim (Mikołaj od jesieni 1491 do wiosny r. 1496).

Wobec wielkiego znaczenia, jakie wspomniany już Łukasz Warzenrode (od r. 1489 biskup warmiński) odegrał w życiu Mikołaja Kopernika, pożądane są szczegółowe wiadomości, dotyczące jego życia po r. 1472, aż do włożenia infuły biskupiej (1489). Z tego to siedmnastoletniego okresu czasu zdawało się, że posiadamy ich tylko bardzo szczupłą ilość, tak że niemiecki biograf Kopernika (Prowe) mógł powiedzieć: „aus diesem Zeitraume besitzen wir überhaupt

keine verbürgten Nachrichten über Lucas W." Autor wykazuje, że w owym czasie t. j. w r. 1477, Łukasz zostaje kanonikiem włocławskim, a następnie w r. 1481 kanonikiem (później prałatem) archikatedry gnieźnieńskiej. Wszystko to ignorowali niemieccy pisarze, pomimo, że wiadomość o tem była ogłoszona już przed kilkunastoma laty przez X. J. Korytowskiego ze wskazówką bardzo cenną dla badacza, iż dowody na to znajdują się w archiwum konsystorjalnem w Gnieźnie. Okazało się z autopsji, że nie „verbürgte Nachrichten", lecz więcej aniżeli 90 wiadomości o Łukaszu Warzenrode płynie z archiwum konsystorjalnego w Gnieźnie.

W IV-tym rozdziale autor podaje bliższej ocenie i roztrząsaniu, dwa dokumenty, świeżo odnalezione przez p. Lino Singhinolfi w archiwum bolońskiem, pochodzące z lat 1497 i 1499, a więc z czasów bolońskich studjów Kopernika. Dowiadujemy się z nich m. i. gdzie mieszkali w Bolonji Andrzej i Mikołaj Kopernikowie.

Pozdział V-ty zawiera niektóre nowe wiadomości o członkach rodziny naszego astronoma, a specjalnie o jego siostrze Barbarze, będącej w r. 1515 ksienią Panien Benedyktynek w Chełmie. Rozdział VI-ty i ostatni, p. t. „Varia", podaje inne nowe, mniej ważne szczegóły z życia naszego astronoma.

Na temże posiedzieniu czł. F. Rogoziński przedstawia pracę Z. Kohlera (†) p. t.: *O związkach fosforowych roślin. V. Rozpuszczalność związków fosforowycgh zarodków żyta.*

Autor badał rozpuszczalność związków fosforowych, zawartych w odtłuszczonym preparacie zarodków żyta. Okazało się przytem, że jeżeli do ługowania stosowano 0.01%-owy lub mocniejszy kwas solny, to między zawartością w wyciągach P_2O_5, całkowitego, rozpuszczalnego i mineralnego, a stężeniem kwasu występowała taka sama zależność, jak w uprzednich doświadczeniach autora, Minkowskiej oraz Lindenbaumówny wykonanych z końskim zębem, jęczmieniem i owsem. Pod działaniem bardziej rozcieńczonych roztworów wodorotlenku sodowego rozpuszczały się stopniowo białka oraz nukleinowe związki fosforowe. Jednocześnie malała zawartość związków frakcji fitynowej i fosforanów mineralnych w wyciągach.

Autor przyjmuje na podstawie wyników otrzymanych, że z ogólnej ilości P_2O_5, zawartego w zarodkach żytnich, około 44% przypada na związki frakcji fitynowej, a około 11% na fosforany mineralne.

Na posiedzeniu zwyczajnem Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego w dniu 7 października 1929 r. czł. W. Świętosławski przedstawił pracę p. A. Dorabialskiej p. t. *Zastosowanie mikrokalorymetru adiabatycznego do pomiaru nikłych efektów cieplnych promieniowania uranu, toru i minerałów radjoaktywnych.*

Mikrokalorymetr adjabatyczny, skonstruowany w Zakładzie Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej, przystosowano do pomiaru efektów cieplnych rzędu 10^{-4}—10^{-5} *kal.* Zasada pomiaru polega na tem, że sama substancja badana stanowi kalorymetr właściwy, grzejąc samą siebie. Ponieważ pomiar wykonywany jest adjabatycznie, trwać on może dowolną ilość czasu, co umożliwia badanie najmniejszych nawet efektów cieplnych, wydzielanych w procesach ciągłych. Czas trwania pomiaru wynosi średnio od 6-ciu do 24 *godz*, zależnie od wielkości badanego efektu świetlnego.

Poszukiwane ciepło promieniowania substancji Q obliczyć można w kalorjach wprost z równania $Q = C. \Delta t$, gdzie C oznacza ciepło właściwe substancji badanej, Δt przyrost temperatury układu w ciągu godziny.

Działanie przyrządu sprawdzono na pomiarach ciepła promieniowania U_3O_8, ThO_2 i blendy uranowej, otrzymując wyniki liczbowe, zgodne z przewidywaniami teoretycznemi oraz badaniami innych autorów. Jako wartość liczbową ciepła promieniowania blendy uranowej otrzymano $6{\cdot}37.10^{-5}$ *kal/godz* co, po przeliczeniu na zawartość uranu w minerale, daje na ciepło promieniowania 1 grama uranu w równowadze z produktami rozpadu liczbę $1{\cdot}10.\ 10^{-5}$ *kal/godz.*

Na temże posiedzeniu czł. St. Kreutz przedstawił pracę p. L. Chrobaka p. t. *Z techniki badań rentgenograficznych kryształów łatwo odkształcalnych.*

Autor uzyskuje preparaty (dla celów oznaczania budowy) z kryształów łatwo odkształcalnych rozpuszczając je częściowo przy pomocy skrawków bibuły lub nitek, przepojonych odpowiednim rozpuszczalnikiem. W ten sposób można szybko sporządzać walce o średnicy do 0·2 mm przekroju prawie dokładnie kołowym, nadające się dobrze do metod opartych na obracaniu kryształu, oraz przygotować płytki do metody Laue'go. Przy sporządzaniu preparatów nie zachodzi odkształcenie. Błąd w nastawieniu określonego kierunku nie przekracza 6'.

Następnie autor opisuje: 1) urządzenie zegarowe do obracania ze stałą szybkością preparatu walcowego, nadające się zarówno do zdjęć o całkowitym kącie obrotu, jakoteż do zdjęć wahadłowych; 2) kamerę prostą i precyzyjną do zdjęć metodą Laue'go, umożliwiającą najlepsze wyzyskanie (do trzech zdjęć naraz) intensywności promieniowania metalowej rury rentgenowskiej. Konstrukcja kamery pozwala na łatwe osiągnięcie prostopadłego kierunku promieni pierwotnych do kliszy.

Na temże posiedzeniu czł. K. Dziewoński przedstawił pracę wspólną z p. T. Waszkowskim p. t. *Z badań nad α-metylonaftalenem.*

Działaniem kwasu siarkowego stęż. na α-metylonaftalen w stosunku równodrobinowym i w temperaturze 65 — 170° tworzy się, jak stwierdzili autorzy, nieznany dotąd kwas, pochodny jednosulfonowy węglowodoru. Związek ten, zbadany bliżej w postaci soli, chlorku (pt. 120°) i amidu (igły o pt. 188—189°),

przedstawia substancję zupełnie różną od opisanego przez E l b s a i C h r i s t a (J. f. prakt. Chemie 1923, 2, 106) kwasu 1-metylonaftaleno-4-sulfonowego. Stapiana z ługiem przechodzi ona w odpowiedni 1-metylonaftol (pt. 104—105°), połączenie również dotąd nieznane, podobne z zachowania do β-naftolu, tworzące z chlorkiem benzenodwuazonowym jaskrawo czerwony barwnik azowy, nierozpuszczalny w alkaljach (p. t. 136 — 137°). Z jego przemian, zwłaszcza przemiany w 1-metylo-7-naftylamin (acetylowa pochodna pt. 147°), wynika, że jest to 1-metylo-7-naftol.

Na podstawie przebiegu wymienionych reakcyj autorzy dochodzą do wniosku, że otrzymany przez nich produkt sulfonowania α-metylonaftalenu przedstawia kwas 1-metylo-7-naftalenosulfonowy.

Na temże posiedzeniu czł. Wł. Szafer przedstawił pracę p. I. T u r o w s k i e j p. t. *Studja nad warunkami życia bakteryj żelazistych.*

Tematem pracy niniejszej były warunki życia bakteryj żelazistych w przyrodzie. Poszukiwano tych mikroorganizmów: na Pomorzu, w okolicach Krakowa, w szczawach Lubelszczyzny i szczawach zachodnio-karpackich. Stanowisk znaleziono 43. Spotykano najczęściej *Leptothrix ochracea* i *L. crassa, Gallionella ferruginea*, rzadziej *L. trichogenes, Sideromonas confervarum* i inne.

Wykonano 37 pomiarów, dotyczących zawartości żelaza w wodach badanych, poza rzadkiemi wyjątkami nie zauważono bakteryj żelazistych przy ilości mniejszej niż 2 *mg Fe* na 1 l wody.

Wykonano 50 pomiarów kwasoty wód. Spotykano bakterje żelaziste przy kwasocie 5·7—7·6, w tem najczęściej przy odczynie zbliżonym do obojętnego. Granica wzrostu musi leżeć w okresie strącalności żelaza dwuwartościowego.

W szczawach żelazistych rzadko zauważano pojaw bakteryj żelazistych. Nie występują one też w solankach (N a m y s ł o w s k i) i na wybrzeżu Polskiego Bałtyku. Przeszkodą rozwoju są zapewne wysokie koncentracje składników mineralnych w tych wodach.

Leptothrix ochracea, wykazująca bardzo znaczne podobieństwo do *Lyngbya ochracea*, nawiązuje filogenetycznie bakterje żelaziste do sinic.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

6. Technologja metali.

Technologie des métaux.

Inż. Jerzy PFANHAUSER.

Kadm, jego produkcja, własności i zastosowanie w przemyśle.

Kadm, odkryty w r. 1817 przez S t r o m e y e r'a, znajduje dziś stosunkowo rozległe zastosowanie w przemyśle. W Polsce produkcja kadmu ogranicza się do Górnego Śląska i przedstawia się w sposób następujący:

Wyprodukowano w roku	1922	—	61866 *lb* [1])
,, ,, ,,	1923	—	84216 ,,
,, ,, ,,	1924	—	41233 ,,
,, ,, ,,	1925	—	7837 ,,
,, ,, ,,	1926	—	11574 ,,
,, ,, ,,	1927	—	13558 ,,

Największymi producentami kadmu w chwili obecnej są: St. Zjednoczone (z produkcją w r.1927 — 1074654 *lb*), Austrja (w r. 1927 — 346773 *lb*) i Kanada (w r. 1927 — 350000 *lb*). Roczna produkcja światowa wynosi obecnie około 800 *t* kadmu. Kadm jest właściwie ubocznym produktem hut cynkowych. Znajduje się on w niewielkich ilościach we wszystkich rudach cynkowych. Stosunek cynku do kadmu waha się w następujących granicach: 1 : 160 w rudach amerykańskich (Joplin), 1 : 150 w Australji (Broken Hill) i 1 : 400 w rudach cynkowych na G. Śląsku. Produkcja światowa kadmu uzależniona więc jest od produkcji światowej cynku, która wynosi obecnie 1250000 *t*. Przyjmując średni stosunek kadmu do cynku jak 1 : 400, należałoby przewidywać z tego źródła 3000 *t* kadmu rocznie. W rzeczywistości nie da się jednak uzyskać dzisiejszemi metodami ponad 40 — 50% tej ilości.

Ceny kadmu kształtowały się w ten sposób, że kiedy w r. 1875 płacono za 1 *lb*—3,2 $, to w r. 1913 cena spadła do 0,77 $ za 1 *lb*. Brak cyny, której gwałtownie potrzebowano w czasie wojny, wywołał zainterosowanie kadmem, przyczem cena wzrosła na 1,5 — 2 $ za 1 *lb*. Od r. 1922, to znaczy z chwilą powstania w Tasmanji wielkich rafineryj, cena kadmu gwałtownie spadła do 0,6 $ za 1 *lb*. Obecnie cena kadmu wynosi 0,70 $ za 1 *lb*.

Własności. Kadm jest metalem miękim, plastycznym. Jest nieco twardszy od cyny, lecz znacznie miększy od cynku, na papierze pozostawia ślady. Co do twardości i ciągliwości, zajmuje miejsce między cyną i złotem. Wytrzymałość na zerwanie wynosi 9,5 *kg/mm*, c. gat. 8,6 (zbliżony do niklu), t. w. 778°. (cynk wre w 920°). Pary kadmu są barwy żółtej. Zapalony na powietrzu kadm pali się wydzielając brunatne dymy tlenku kadmu. Dzięki swej odporności na wpływy atmosferyczne i niskiemu punktowi topliwości, kadm znajduje zastosowanie w przemyśle metalurgicznym. Z punktu widzenia elektrochemicznego kadm zajmuje miejsce między żelazem i cynkiem, jego potencjał elektrolityczny wynosi 0,42 *V*, (żelaza 0,34 *V*, zaś cynku 0,77 *V*). Żelazo jest bardziej elektropozytywne od cynku i kadmu, zaś kadm bardziej elektropozytywny od cynku.

[1]) Rev. Prod. Chim. **32**, 585, (1929).

Techniczny kadm jest bardzo czysty (99,5 — 99,9% *Cd*); zanieczyszczenia stanowią: *Zn*, *Cu*, *Pb* *S* i *As*.

Związki kadmu są silnemi antyseptykami i ustępują pod tym względem jedynie związkom srebra i rtęci (koncentracja jodku lub siarczanu kadmu, wystarczająca dla powstrzymania rozwoju bakteryj wynosi 1 : 85000 i 1 : 75000, podczas gdy dla $HgCl_2$ = 1 : 400000, zaś dla $AgNO_3$ = 1 : 300000).

Metody fabrykacji. W czasie dystylacji cynku, kadm jako lotniejszy zbiera się w pierwszych produktach dystylacji, skąd bywa dobywany przez redystylację frakcyjną. Nowemi metodami pracuje się na drodze mokrej: otrzymuje się roztwory siarczanów, rzadziej chlorków cynku i kadmu (także talu), z których wytrąca się kadm pyłem cynkowym. Osad metaliczny rozpuszcza się i wydziela elektrolitycznie, używając do tego celu katody z aluminjum. Metodą tą pracują w Ameryce, w Kanadzie i Tasmanji (w Risdon).

Inna metoda oddzielania kadmu od cynku polega na mieszaniu przez pewien czas roztworów tych metali w 60°, z tlenkiem lub wodorotlenkiem cynku i następnem schłodzeniu do 35°. W tych warunkach cynk wydziela się jako zasadowy siarczan. Prócz tego wspomnieć należy między innemi o patentach: angielskim 141688 z 1.IV. 1920, oraz amerykańskich 1246576 z 13.XI. 1917 r., 1343619 z 15.VI. 1920, 1378492 z 4. IV. 1922, 1552506 z 2.VI. 1924 i 1552595 z 2.IV 1923.

Zastosowanie.

Aljaże. Kadm znajduje wielorakie zastosowanie w stopach. Stop kadmu z 3% ołowiu posiada w porównaniu z czystym kadmem o 75% większy współczynnik na zerwanie, jest twardszy o 50%, zmniejszając przytem współczynnik wydłużania z z 27% na 20%. Według C o u r n o t 'a, aljaż ten nadaje się specjalnie do fabrykacji tubek (do past, substancyj półpłynnych) i w przemyśle elektrotechnicznym.

W lutach dodatek 8—9% *Cd* wpływa bardzo dodatnio, zwiększa twardość lutu, a obniża punkt topliwości do 280—250°. Pewne aljaże ołowiu z kadmem z powodzeniem mogą zastąpić t. zw. „metal czcionkowy" (*Pb* z *Sb*). Aljaże cyny z kadmem nadają się do precyzyjnych wyrobów snycerskich.

Aljaże kadmu z cynkiem znalazły zastosowanie do lutowania rurek ze stali miękkiej do ram rowerowych i motocyklowych. Ten lut nie wymaga, w celu pokrycia emalją, odhartowywania stali. Stop kadmu z rtęcią używany jest do stempli W e s t o n a.

Aljaż do stereotypu o składzie 22,5% *Cd* + 50% *Pb* + 27,5% *Sn* jest według T y l e r'a lepszy i odpowiedniejszy od podobnego, zawierającego zamiast *Cd* — *Bi*.

C o u r n o t podaje jeszcze następujące kompozycje do stereotypu: 33% *Pb* + 27,5% *Sn* + 22,5% *Cd* i 46% *Pb* + 33% *Sn* + 21% *Cd*.

Należy też zaznaczyć, że w Niemczech w czasie wojny kadm zastępował w lucie częściowo cynę. Używano kompozycji z 80% *Pb* + 10% *Sn* + 10% *Cd*.

C o u r n o t poleca stopy *Cd*, *Zn* i *Pb* jako luty do przedmiotów odpornych na wysokie temperatury. Inne luty składają się: z *Pb* + *Bi*; *Cd* + *Sn* +*Zn*; *Cd* + *Sn* + *Bi*; *Cd* + *Sn* + *Sb* i ten ostatni szczególniej w St. Zjednoczonych do metalu Britannia.

Z pomiędzy czteroskładnikowych kompozycyj należy wymienić aljaż L i p o w i t z'a: 10% *Cd* + 26,7% *Pb* + 13,3% *Sn* + 50% *Bi*; jest błyszczący o barwie srebra polerowanego. Topi się w 65°. Jest on dobrym lutem dla metalu Britannia, i stosuje się go do odlewów precyzyjnych (małe zwierzątka, owady etc.).

Pewien aliaż antymonu z cyną, zawierający także *Bi* i *Cd* (pat. am. 1584922 z 18. V. 1926) służy do łączenia szkła ze szkłem.

Kadmu używa się także w dentystyce: stop 26% *Cd* + 74% *Hg* z odrobiną *Sn* i *Bi* służy jako plomba amalgamowa.

Stopy *Ag*, *Cu*, *Ni* i *Cd* znajdują wielki zbyt do żetonów i w złotnictwie. Jubilerzy używają kadmu do preparowania t. zw. zielonego złota.

Kadm jako dezoksydator (odtleniacz). Kadm znajduje poważne zastosowanie w metalurgji, jako dezoksydator. Według T y l e r'a dodatek do miedzi 0,5 — 1,2% kadmu podnosi odporność miedzi na działanie wyższej temperatury, nie zmniejszając zdolności przewodnictwa (co czynią wszystkie inne składniki tego rodzaju). Kadm dodany w takiej ilości do miedzi posiada własność dezoksydowania tej ostatniej, t. zn. redukuje tlenki miedzi na miedź. W ten sposób następuje tworzenie się t. zw. bronzu kadmowego.

Stosowanie kadmu jako dezoksydatora miedzi wzrosło we Francji w ostatnich czasach w wielkim stopniu. Fabrykuje się w ten sposób przewody miedziane do sieci telefonicznej i wózki (Rollwagen, Trolly). Sposób preparowania tak ich stopów jest następujący (pat. am. 1307642 z 15.IV.1918): do stopionej miedzi dodaje się porcjami kadmu aż do zniżenia temperatury do punktu wrzenia tego ostatniego, poczem wprowadza się jeszcze ilość kadmu, która obniży temperaturę poniżej punktu topliwości kadmu. W ten sposób spreparowany aljaż wprowadza się w małych ilościach do stopionej czystej miedzi. Kadm okazał się także doskonałym dezoksydatorem dla aluminium (pat. niem. 320139 z 26. I. 1915). Znane są także aljaże *Cu*, *Mg* i *Cd* (pat. ang. 251906 z 19.I. 1926). Wreszcie srebro odtlenia się łatwo z kadmem

Zastosowanie w galwanotechnice. Użycie kadmu w galwanotechnice datuje się od czasów niedawnych. We Francji pierwsze próby, przeprowadzone w r. 1927, dały bardzo dobry wynik. W Ameryce stosują metody powlekania kadmem mem żelaza i stali procesem Udylite, (pat. am

1383174, 1383175 i 1383176). Powłoka kadmowa chroni żelazo lepiej niż powłoka cynkowa. Powierzchnia jest równiejsza i mniej porowata. Płyta stalowa elektrolitycznie pokadmowana, w roztworze *NaCl* po 1860 godzinach nie miała nawet śladów rdzy.

Kadm tworzy ze stalą aljaże i odznacza się bardzo silną adhezją nawet kiedy użyty jest do aluminjum lub stopów lekkich. Elektrolityczna powłoka kadmu nie łuszczy się i nie pęka tak, jak to się zdarza przy cynku i niklu, jeżeli się je poddaje działaniu klucza angielskiego i t. p. Galwanotechnicznie daje się uzyskać powłoki kadmowe o różnych stopniach gładkości od lśniąco-gładkich do szarych.

Amerykański proces Udylite był stosowany w r. 1921 przez 19 przedsiębiorstw, w r. 1927 towarzystwo to sprzedało wszystkie swoje patenty i zakłady konsorcjum Union Carbide i Carbon Corporation. Zasada procesu polega na galwanicznem pokryciu żelaza lub stali powłoką kadmu i następnem ogrzewaniu w ciągu kilkunastu godzin w 120^0 — 200^0. Jest to więc rodzaj „cementacji" stali lub żelaza. Pat. am. 1537047 z 5.VI.1924 powiada, że kąpiel elektrolityczna powinna zawierać 1,8 do 43 *g* kadmu i 1,8 — 72 g wolnego *NaCN*. W innym (pat. am. 1537020 z 12. VI. 1924) polecają dodawać do kąpieli małą ilość mleka kondensowanego (także kazeiny lub protein) w celu uzyskania błyszczącej powierzchni. Dodają także do kąpieli koloidów takich jak skrobi, dekstryny, pozostałości po wyparowaniu ługów sulfitowych (t. zw. „gulac") i t. d. Skład kąpieli może być następujący: 1120 *g* $Cd(OH_2)$, 840 *g* $(NH_2)SO_4$, 2380 *g* *NaCN*, 364 *g* *NaOH*, 252 *g* „gulac'u" i 19 *l* wody. Inna recepta: 70 *g* tlenku kadmu, 168 *g* kwasu siarkowego, 1 — 10 *g* kleju zwierzęcego na 3,8 *l* wody. Jako anody używa się blach kadmowych lub grafitu. Przyczem co jakiś czas należy w kąpieli uzupełnić zawartość tlenku kadmu. Natężenie prądu 0.7 — 5,5 A/dm^2.

W Ameryce przyjęło się również dodawanie kadmu w postaci soli cyjanowych do kąpieli srebrowych. Mieszanina cjanków sodu, kadmu oraz siarczynu kadmu znaną jest w handlu pod nazwą „trisalyt" kadmu i nabywana do kąpieli srebrowych. Dodając tej soli, zmniejsza się w tym samym stosunku dodatek soli srebrowych, tak ażeby zapas odpowiadał w sumie ilości metalu, jakiby się w kąpieli znajdować musiał przy użyciu czystego srebra, np.: Bierze się na 10 *l* wody 125 *g* cyjanku sodu, 116 *g* cyjanku srebra, 156 *g* trisalitu kadmu i 16 *g* wodorotlenku potasu, pracuje się przy tym samym woltażu, jak dla czystego srebra. Anody imitujące powłokę srebra wykonywane być powinny ze stopu 85% *Ag* i 15% *Cd*.

We Francji sprawą kadmowania zajmował się M. C o u r n o t.[1]). Poleca on następujący skład kąpieli na 1 litr:

Węglanu kadmowego	11,6 g
Cyjanku potasu	35,0 „
Fosforanu sodu	5,0 „
Żelazocyjanku potasu	7,5 „
Żelatyny	2,5 „.

Stosować można do żelaza, aluminjum i stopów lekkich. Pracuje się w temperaturze zwykłej przy 3—5 *V* i 8,0 *A/dm*. Anody z kadmu. Przedmioty aluminjowe powinny być wprzód oczyszczone w bębnie z piaskiem, poczem chemicznie.

Własności powłoki elektrolitycznej kadmem dadzą się streścić jak następuje:

a) Adhezja kadmu jest o wiele silniejsza od miedzi, nawet na aluminjum i stopach lekkich.

b) Powłoka jest nadzwyczaj równomierna, metal osadza się w najbardziej ukrytych miejscach, bez potrzeby stosowania ruchomych anod lub mieszania kąpieli.

c) z powyższego wynika, że ochrona powłoką kadmową jest o wiele pewniejszą niż cynkową. Szczególniej odnosi się to do aluminjum, które podlega łatwo korozji pod wpływem wody morskiej.

Ogniwa i akumulatory. Dalsze zastosowanie znajduje kadm przy sporządzaniu akumulatorów (z elektrolitem alkalicznym), przypominających akumulatory E d i s o n a. Posiadają one jedną elektrodę niklową, drugą z kompozycji żelaza z kadmem. Mają one tę zaletę w porównaniu z akumulatorami zwykłemi, że mogą przez dowolnie długi czas pozostawać wyładowane bez uszkodzenia: pat. niem. 367350 z 15. XI. 1920, 368473 z 8. VI. 1922 r, i 328639 z 15. VII. 1929 r.

Żółcień kadmowa. Znajduje zastosowanie jako farba. Powstaje przy przepuszczaniu H_2S przez roztwory soli kadmowych. Wysoki gatunek uzyskuje się według M. L. A. S a u v a g e o t[1]) przez działanie siarczkiem amonowym na siarczan kadmowy (odcień jasny) i przez działanie siarczkiem sodowym na węglan kadmu (odcień ciemny). Według pat. niem. 343953 z 21. II. 1919 F. Bayer & Co, siarczkiem baru działa się na sole kadmowe. Osad kalcynuje się i gasi w wodzie. Uzyskuje się barwnik o pięknym zielonawożółtym odcieniu.

W Ameryce stosuje się żółcień kadmową do malowania powozów i wagonów kolejowych. Żółcień kadmowa nie czernieje od gazów siarkowych (jak żółcień chromowa). Stosuje się ją także do barwienia mydła i drukowania bawełny. W pyrotechnice stosuje się ją do płomieni niebieskich. Znajduje zastosowanie w hutnictwie szkła i porcelany. Jako dodatek do kauczuku, nadaje mu piękną barwę żółtą, bez szkody dla elastyczności i wytrzymałości. W małych ilościach używa się przy fotografji (reprodukcje chromowe).

Purpura kadmowa. Sulfoselenek kadmu nosi nazwę handlową purpury kadmowej i znajduje szczególne zastosowanie w emaljernictwie metali[2]).

---

[1]) Mém. soc. ing. civ. France. IX—X 1927.

[1]) Rev. prod. chim. **28**, 397-400 (1925).

[2]) Farben Ztg. **32**, 2308 (1927).

Pigment ten znany był w Niemczech od r. 1907. Odznacza się piękną, lśniącą barwą i wielką trwałością. (Rozrobiony wodą i wystawiony na działanie promieni ultrafioletowych nie ciemnieje). Według S. Sujic[1]) fabrykuje się purpurę kadmową według następującej metody: miesza się 80—90% siarczku kadmu z 10—20% selenu (obydwa materjały doskonale sproszkowane) i podgrzewa w tyglu glinianym, podnosząc temperaturę powoli do 700⁰. U wylotu tygla ukazuje się niebieski płomień. Z chwilą gdy on zginie, wyciąga się tygiel z mufli i chłodzi szybko (w wodzie). Empiryczna formuła jest prawdopodobnie Cd_3Se_2. Znane są też pat. niemieckie 337992 z 4. IX. 1919, 388535 i francuski 584264 z 12. XI 1923.

Kadmopon. Analogicznie do „litoponu" cynkowego, fabrykuje się „kadmopon" przez strącenie pigmentu przy wymieszaniu roztworów siarczku baru i siarczanu kadmu. Pigment ten jest znany w przemyśle dopiero od 1925 roku i stosowany jest w malarstwie i emaljernictwie do osiągania barwy kości słoniowej lub kremowej.

Zastosowania różne. Wolframian kadmu służy do wyrobu obrazów fosforyzujących. Borowolframian kadmu znany jest w mineralogji jako reaktyw Klein'a. Według badań P. Roubertie i A. Nemirovsky'ego[2]), wolframian kadmu nadaje się szczególniej do wyrobu ekranów radjoskopowych z fluorescencją. Ekrany takie nie ulegają wpływom atmosferycznym, nie „starzeją" się i nie podlegają działaniu promieni X.

Podczas wojny używano kadmu do wyrobu bomb dymowych i granatów.

Nitki wyrabiane z aljażu kadmu, rtęci i bizmutu z dodatkiem wolframu są stosowane do pewnego gatunku lamp elektrycznych. Wreszcie, aljaże kadmowe, jako nie rdzewiejące znajdują zastosowanie w przemyśle zegarmistrzowskim.

9. Technologja barwników i wielkiego przemysłu organicznego.

Technologie des matières colorantes et de la grande industrie organique.

Otrzymywanie kwasów organicznych.—I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang. 308.666.*

Na połączenia organiczne działa się CO w obecności katalizatorów, np. kwasów: fosforowego, borowego, lub ich bezwodników, albo soli alkalicznych w stanie stopionym, wprowadzonych na odpowiedniem podłożu. — Np. przepuszcza się chlorek metylu w mieszaninie z CO nad pumeksem, przepojonym metafosforanem sodowym. Jako produkt reakcji otrzymuje się chlorek acetylu, który można przerobić na kwas octowy.

$$CH_3Cl + CO = CH_3COCl.$$ *K. D.*

---

[1]) J. Chem. Ind. Japan **24**, 252 (1921).

[2]) Compt. rend. **169**, 233 (1919).

Otrzymywanie kwasu 2-hydroksynaftaleno-1-sulfonowego. — E. J. DU PONT DE NEMOURS & CO. — *Pat. am. 1.716.082.*

β-Naftol poddaje się działaniu HSO_3Cl w obecności o-nitrotoluenu. Np. mieszaninę, oziębioną do 0⁰, β-naftolu (144 cz.) i o-nitrotoluenu (500 cz.) zadaje się w przeciągu trzech godzin kwasem chlorosulfonowym (140 cz.), poczem miesza się przez jednę do trzech godzin utrzymując masę w temperaturze, nieprzekraczającej 10⁰. Mieszaninę wlewa się w wodę, oddziela wodną warstwę od nitrotoluenu, zobojętnia się alkaljami i wysala sól alkaliczną kwasu 2-hydroksynaftaleno-1-sulfonowego. *K. D.*

Otrzymywanie pochodnej siarkoantracenowej, rozpuszczalnej w rozczynach siarczków alkalicznych.—I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. *Pat. niem. 479.357.*

Antracen (1 cz.) stapia się z siarką (1 cz.) w 200-250⁰ (np. 225—230⁰), przyczem otrzymuje się produkt, zawierający siarkę i rozpuszczalny w rozczynach siarczków alkalicznych, czem odróżnia się od produktów działania S na antracen w 250—360⁰, które nie rozpuszczają się w Na_2S i mają charakter barwników kadziowych. Produkt ten oczyszcza się przez rozpuszczanie w rozczynach siarczku sodowego i strącanie zapomocą $NaHSO_3$. Jest to związek o własnościach merkaptanowych, pozbawiony charakteru barwnika kadziowego. *K. D.*

Otrzymywanie czynników zwilżających i emulgujących. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. *Pat. ang. 309.842.*

Na kwasy sulfonowe, lub estry kwasu siarkowego, lub kwasy cyklo-alifatyczne lub wreszcie kwasy hydroaromatyczne, działa się aminami, zawierającemi jedną lub więcej grup hydroksyalkilowych. Np. wodny rozczyn kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego (który otrzymuje się działaniem alkoholu butylowego na kwas naftalenosulfonowy w 90⁰ w obecności H_2SO_4 zadaje się trójetanoloaminą $N(C_2H_4OH)_3$. Produkt reakcji wykazuje znacznie silniejszą zdolność zwilżającą, niż pierwotny wolny kwas lub jego sól Na. Podobne produkty można otrzymać, poddając kwasy naftenowe działaniu trójetanoloaminy. *K. D.*

Redukcja połączeń organicznych. — NAT. ANILIN & CHEMICAL CO. *Pat. am. 1.721.319.*

Redukcję przeprowadza się zapomocą Zn i $NaHSO_3$. Obecność silnego kwasu mineralnego np. H_2SO_4 pozwala wyzyskać także tę część SO_2, która wiąże się w ciągu reakcji z Zn na $ZnSO_3$, regenerując ją w postaci $NaHSO_3$. Przebieg reakcji:

$$Zn + H_2SO_4 (+NaHSO_3) = 2H + ZnSO_4 (+NaHSO_3).$$

Np. w rozczyn wodny $NaHSO_3$ wprowadza się, mieszając, 20%-wą pastę indygową i pył cynkowy, poczem po ogrzaniu do 60—65⁰ dopuszcza się zwolna 30%-wy H_2SO_4. Po 6—8 godzinnem

w 20—25^0, gdy cała ilość *Zn* rozpuści się, odsącza się produkt reakcji (leukoindygo). W podobny sposób można redukować również np. nitrobenzaldehyd, kwas nitrosalicylowy i t. d. do odpowiednich pochodnych aminowych. *K. D.*

Metoda katalitycznego utleniania połączeń alifatycznych o wielkiej cząsteczce. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.—*Pat. ang. 310.069.*

Związki o wielkiej cząsteczce (np. węglowodory) poddaje się działaniu gazów, zawierających tlen, w 80—100^0 i w obecności soli ziem alkalicznych, *Mg* lub *Al*, kwasów organicznych, np. stearynianów, olejanów, abietynianów, soli kwasu antranilowego i t. p. Np. przez parafinę, ściekającą z przymieszką 0,1% stearynianu barowego przez wieżę, wypełnioną pierścieniami z metalu glinu, w 150^0 przepuszcza się strumień mocny powietrza. Otrzymany produkt przedstawia rodzaj tłuszczu o liczbie kwasowej 86, a liczbie zmydlenia 236. *K. D.*

Katalityczne utlenianie węglowodorów naftowych. — ALOX CHEMICAL CORP. *Pat. ang. 309.382.*

Dystylat naftowy (42^{0}Bé), z przymieszką 0,1% stearynianu manganu, utlenia się działaniem powietrza pod ciśnieniem w 135—140^0. Produkt reakcji składa się głównie z kwasów keto-, hydroksylub keto - hydroksy - karbonowych. Gazy uchodzące zawierają oprócz węglowodorów około 5% kwasu mrówkowego. *K. D.*

Otrzymywanie substytuowanych benzoilohalogenków.—SCOTT. DYES LTD. — *Pat. ang. 308.231.*

Związkami, pochodnemi podstawienia rdzeniowego benzotrójhalogenków działa się w obecności $ZnCl_2$ na substytuowane pochodne kwasu benzoesowego. Np. ogrzewa się mieszaninę 11,5 cz. o-chlorobenzotrójchlorku z 7,5 cz. kwasu o-chlorobenzoesowego w obecności 1 cz. $ZnCl_2$ do 110^0. Reakcja zachodzi z wydzieleniem *HCl* i wytworzeniem się chlorku o-chlorobenzoilowego.

$$C_6H_4\left\langle{Cl \atop CCl_3}\right. + C_6H_4\left\langle{Cl \atop COOH}\right. = 2C_6H_4\left\langle{Cl \atop COCl}\right. + HCl.$$

K. D.

Otrzymywanie chlorku benzoilu.—IMP. CHEMICAL INDUSTRIES LTD.—*Pat. ang. 310.910.*

Chlorek benzalu, lub chlorek o- albo p-chlorobenzalowy, albo też odpowiednie kwasy, lub ich bezwodniki, poddaje się działaniu Cl_2, albo też działa się wodą i Cl_2 na chlorek benzalu, albo wreszcie wprowadza się w reakcję mieszaninę chlorku benzalu, kwasu benzoesowego (I), poczem wytworzone produkty (benzaldehyd, chlorek benzalu) poddaje się działaniu chloru. Zachodzą następujące reakcje:

$$\text{(I.)}\ C_6H_5CHCl_2 + C_6H_5COOH = C_6H_5CHO + C_6H_5COCl + HCl.$$

$$\text{(II.)}\ C_6H_5CHO + C_6H_5COCl = 2C_6H_5COCl + HCl.$$

Np. 244 cz. kwasu benzoesowego i 322 cz. chlorku benzalu ogrzewa się pod zwrotną chłodnicą najpierw do 125—130^0, następnie 140—145^0 i wreszcie 175^0. Reakcja zachodzi z wydzieleniem *HCl*. Następnie wprowadza się strumień chloru w mieszaninę ogrzaną do temp. 160—165^0 i frakcjonuje się otrzymany produkt. Otrzymuje się chlorek benzoilu z wydajnością 84%. *K. D.*

Otrzymywanie produktów zawierających tlen z węglowodorów alifatycznych lub hydroalifatycznych.—I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. *Pat. ang. 310.438.*

Na węglowodory, nienależące do pochodnych benzolowych, działa się tlenkiem węgla w podwyższonej temperaturze pod zwiększonem ciśnieniem w obecności haloidków, np., chlorków, glinu lub boru. W ten sposób można otrzymać np. z n-pentanu etyloizopropyloketon obok wyższych ketonów i kwasów.

$$CH_3.(CH_2)_3.CH_3 + CO \rightarrow (CH_3)_2CH.COCH_2.CH_3.$$

Z cykloheksanu tworzą się w tych warunkach działaniem *CO* tlenowe związki o przyjemnym zapachu miętowym. Podobne produkty otrzymuje się z n-butanu, dystylatów naftowych, olejów, smołowych i t. p. *K. D.*

Katalityczny sposób utleniania organicznych połączeń w stanie pary. — SELDON CO. — *Pat. franc. 649.292.*

Połączenia organiczne utlenia się, przepuszczając ich pary nad masami kontaktowemi, składającemi się z tlenków rozmaitych metali np. *Vd*, *Mo*, i t- p. i z połączeń metali alkalicznych, dalej ziem alkalicznych, pierwiastków grupy glinu i innych metali, nieposiadających specjalnych własności katalitycznych, ani nie podlegających łatwo redukcji. Te ostatnie składniki możnaby krótko określić jako stabilizatory.

Np. 100 cz. sztucznego zeolitu, zawierającego metale *K* i *Al* (albo odpowiednie ilości zeolitu naturalnego) rozrabia się kilkakrotnie z rozczynem 5%-wym $Pb(NO_3)_2$, przyczem, *Pb* wprowadza się, jako zasadowy składnik wymienny, w zeolit. Po przemyciu od nadmiaru azotanu ołowiu traktuje się zeolit 10%-wym rozczynem wanadynianu potasu, przyczem tworzy się w zeolicie wanadynian ołowiu, następnie przemywa się wodą, suszy w 100^0 i kalcynuje w 400^0.

Np. acenaften, zmieszany w postaci pary z powietrzem (w stosunku 1:14), przepędzany w 300—450^0 nad wspomnianym katalizatorem, tworzy acenaftylen.

Inny przykład sporządzania masy kontaktowej: Sporządza się 3 rozczyny: 1) 42 cz. rozczynu krzemianu potasowego (33^{0}Bé) rozcieńczonego 200 cz. wody zarabia się z 70 cz. cellitu, 2) 18,2 cz. tlenku wanadu (V_2O_5) rozpuszcza się w zgęszcz. *KOH* i rozcieńcza się, by uzyskać 10%-wy rozczyn wanadynianu potasowego, $^3/_5$ cz. tlenku glinowego rozpuszcza się w 1/5-n. *KOH*. Rozczyny

wszystkie miesza się i ogrzewa do 60—70°, poczem dodaje się H_2SO_4 10%-go, aż masa stanie się gęsta, pozostając słabo alkaliczną. Po odsączeniu pozostałości suszy się poniżej 100°, rozdrabnia i traktuje około 20%-wym H_2SO_4. W tak otrzymanym zeolicie siarczanowym występują metale *Vd* i *Al* w postaci niewymiennej. Wypala się masę tę w strumieniu powietrza w 300 — 400°. Zastosowanie: np. pary naftalinu zmieszane z powietrzem (w stosunku 1:10 lub 1:15) przepędza się w temp. 380—450°. Otrzymuje się bezwodnik kwasu ftalowego z wydajnością prawie teoretyczną.
K D.

Otrzymywanie kuprenu.—N. V. ELEKTRO — ZUURSTOFF—EN—WATERSTOFF — FABRIK.— *Pat. ang. 303.397.*

Acetylen przepuszcza się w 200—400° nad masą kontaktową, składającą się z metali *Cu*, *Ni*, *Fe* albo ich tlenków z przymieszką *Mg*. Sam kupren z przymieszką *Mg* może również służyć jako czynnik katalityczny. Otrzymany kupren stosuje się jako środek odbarwiający i czyszczący. *K. D.*

Otrzymywanie pochodnych halogenowych benzenu.—M. BATTEGAY.—*Pat. franc. 641.102.*

Metoda polega na działaniu halogenami na benzen lub jego pochodne w obecności zgęszcz. H_2SO_4 jako czynnika aktywującego.

Np. benzen (200 cz.) zadaje się w temperaturze nieprzekraczającej 15—20° zgęszcz. kwasem siarkowym (20 cz. H_2SO_4 80—90%-wego), mieszając mieszaninę zapomocą mieszadła w aparacie zaopatrzonym nadto w termometr i chłodnicę zwrotną. Do mieszaniny wprowadza się następnie w ciągu 10 godz prąd dobrze suchego chloru, wypuszczając tworzący się chlorowodór przez chłodnicę w odbieralnik napełniony wodą. Produkt reakcji, po oddzieleniu od kwasu siarkowego, poddaje się dystylacji frakcjonowanej. Wydajność: 26 cz. benzenu niezmienionego, 199 cz. (80,6%) monochlorobenzenu, 25 cz. (8,1%) dwuchlorobenzenu i 3 cz. sześciochlorobenzenu. Patent zawiera również inne przykłady opisanego wyżej postępowania.
K. D.

12. Garbarstwo, skóra, klej, garbniki.

Tannerie, peaux, colle, substances tannantes.

Badania nad wartością ekstraktów garbnikowych, rozpuszczalnych na zimno. — M. AUERBACH.—*Gerber. 55. 143, (1929).*

Autor badał porównawczo dwa typy t. zw. rozpuszczalnych na zimno ekstraktów kwebracha: ekstrakt w proszku siarczynowy marki „Crown" (Forestal) i ekstrakt w proszku nie-siarczynowy „Triumph" (Wilsdorf). Ten ostatni produkt, ceniony jeszcze przed wojną, otrzymuje się według patentu R e d l i c h a i P o l l a k a przez oddzielenie z ekstraktów wodnych kwebracha (otrzymanych na zimno) wszelkich części osadowych i użytkowanie tylko składników, tworzących w stanie suchym z wodą, już na zimno, roztwory zupełnie klarowne. Z analizy wynika, że ekstrakt „Crown" zawiera nieco mniej (78%) składników, podlegających zaabsorbowaniu przez skórę, niż ekstrakt „Triumph" (80,6%), a nieco więcej (około 8% w stosunku do 5,6%) składników niegarbnikowych, rozpuszczalnych w wodzie. W obydwu ekstraktach nie znaleziono zgoła składników nierozpuszczalnych w wodzie. Autor wykonał próby garbowania porównawczego obydwoma ekstraktami garbnikowemi, przyczem jednę osobną próbę ekstraktu o słabszej kwasowości („Triumph") nastawił na tę samą pH co rozczyn ektaktu „Crown", zakwaszając ją kwasem mlekowym. Przechowując brzeczki, sporządzone z ekstraktu „Crown" przez kilka dni, zauważył, że mętniały one z czasem, wydzielając zwłaszcza w stanie zakwaszonym kwasem mlekowym, obfity osad, podczas gdy brzeczki z ekstraktu „Triumph" wykazywały wygląd klarowny nawet po dość silnem zakwaszeniu. Próby garbowania wykazały również, że ekstrakt nie-siarczynowy („Triumph"), a więc otrzymany bez zmian chemicznych surowego materjału garbnikowego, zawartego w drzewie kwebrachowym, działał silniej garbująco, tworząc skórę o większej zawartości garbnika związanego, niż ekstrakt otrzymany przez siarczynowanie surowca kwebrachowego („Crown"), i to w stosunku 75 (współczynnika garbowania) do 65. *K. D.*

Oznaczenie składników nierozpuszczalnych w wodzie w ekstraktach garbnikowych.—D. Mc. CANDLISH i W. R. ATKIN.—*Leather Chemists Ass. 24. 231-235.*

Autorzy opracowali sposób, oparty na modyfikacji „międzynarodowej", ogólnie przyjętej metody oznaczania składników nierozpuszczalnych w ekstraktach garbnikowych. Zaletą jej jest to, że pozwala otrzymywać rozczyny klarowne zapomocą odpowiedniego sączenia badanych rozczynów garbnikowych. Sączy się przez warstwę kaolinu, przez sączek z bibuły na lejku Büchnerowskim, z zastosowaniem słabej próżni. W ten sposób otrzymuje się lepsze wyniki, niż przy zastosowaniu świec B e r k e f e l d a. *K. D.*

Otrzymywanie czynników garbujących z kwasów humusowych.—M. MELAMID.—*Pat. niem. 478272.*

Kwasy humusowe, lub materjały zawierające je, poddaje się najpierw działaniu kwasów mineralnych, zawierających nieco wody (np. H_2SO_4 lub HCl), a następnie sulfonowaniu.—N.p. kwas humusowy, otrzymany z węgla brunatnego, ogrzewa się z 66%-wym H_2SO_4 do 180°, poczem uzyskany produkt, nierozpuszczalny w wodzie, odsącza się i ogrzewa z dym. H_2SO_4 (20% SO_3) do 110°. Po rozcieńczeniu wodą tworzy się rozczyn, który po oddzieleniu nadmiaru H_2SO_4 (przez strącenie zapomocą $Ca(OH)_2$ albo przez przepuszczanie przez filtry błonowe) podparowuje się do suchości. Otrzymany produkt barwy brunatnej rozpuszcza się łatwo wodzie. Można go chlorować, esteryfikować i stosować w tej postaci jako garbnik. *K. D.*

Otrzymanie emulsyj tranowych, asfaltowych, olejów mineralnych i smołowych.—J. R. GEIGY A. G.—*Pat. ang. 307000.*

Tran lub produkty o charakterze olejów ciężkich, dystylaty otrzymane ze smoły pogazowej lub z ropy, wprowadza się w stan zemulgowany działaniem ługu siarczynocelulozowego lub kolloidalnego kwasu krzemowego, jako czynników emulgujących. — N.p. rozczyn krzemianu sodowego rozcieńcza się wodą, zobojętnia kwasem solnym i miesza z ługiem pocelulozowym. Otrzymany rozczyn tworzy emulsję z tranem. Inny środek emulgujący otrzymuje się mieszając rozczyny szkła wodnego, ługu siarczyno-pocelulozowego, poczem rozcieńcza się wodą i zakwasza do zobojętnienia kwasem mrówkowym. Emulsje otrzymane nadają się do zastosowania w garbarstwie. *K. D.*

Otrzymanie produktów kondensacji o działaniu garbującem. — L. POLLAK. — *Pat. niem. 479162.*

Ługi siarczyno-celulozowe poddaje się działaniu związków aromatycznych, zawierających grupy hydroksylowe i sulfonowe, w obecności czynników takich, jak n.p. H_2SO_4, HCl, HSO_3Cl albo S_2Cl_2 w ten sposób, by zawarte w nich połączenia ligninowe i węglowodany związać i by w produktach działania nie zostały zgoła wolne grupy wodorotlenowe. Nadmiar środka kondensacyjnego można usunąć dodając metali *Al*, *Mg*, lub *Fe*. Ługi siarczyno-celulozowe można przetwarzać w obecności katalizatorów, a wytworzone produkty kondesacji można oczyszczać przez wysolenie.—N.p. 10 cz. wyciągu siarczynocelulozowego zadaje się 20 cz. fenolu 90%-wego, dodaje się nieco HgO i 1 cz. octu lodowego, poczem ogrzewa się do 100⁰, aż do wytworzenia jednolitej masy brunatnej, którą miesza się oziębiając z 12 cz. oleum. Wytworzoną masę barwy czerwonej ogrzewa się następnie w dalszym ciągu aż do osiągnięcia jej zupełnej rozpuszczalności w wodzie. Po zobojętnieniu zapomocą wapna i odsączeniu $CaSO_4$ zadaje się pyłem metali jak n.p. *Zn*, *Al*, *Mg* lub *Fe* aż do zmiany barwy produktu czerwonej na żółto brunatną. Garbnik zawarty w otrzymanym w ten sposób gęstym rozczynie wysala się. Zamiast fenolu można stosować krezol lub kwasy naftolosufonowe. *K. D.*

Natłuszczanie skór.—I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. —*Pat. franc. 646395.*

Do natłuszczania skór stosuje się produkty sulfonowania tłuszczu z wełny, przyczem wprowadza się je w skórę w postaci rozczynu wodnego przez wcieranie lub wałkowanie. *K. D.*

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Elektroamon, elektrosyntetyczny siarczan amonu i kwas siarkowy metodą Terna[1]). Wobec rozwoju metod syntetycznego wytwarzania związków azotowych, oraz w związku z wysokiemi cenami na kwas siarkowy, produkcja siarczanu amonowego w gazowniach staje się coraz to mniej dochodową, Nowa metoda Terna ma pozwalać gazowniom na produkowanie siarczanu amonowego bez sprowadzania kwasu siarkowego z zewnątrz, wykorzystując siarkę pochodzącą z węgla, w postaci masy pogazowej Leminga. Instalacja próbna tego rodzaju była czynna przez rok przy gazowni w Świnoujściu, od 1 lipca b. r. została uruchomiona większa produkcja w gazowni w Engelsdorf koło Lipska.

W metodzie Terna gazowy amonjak zostaje odpędzony z wody amonjakalnej z parą wodną w zwykły sposób w aparatach kolumnowych. Dla otrzymania bezwodnika siarkowego, praży się masę pogazową w specjalnym piecu, otrzymane gazy, zawierające dwutlenek siarki, wprowadza się do łuku elektrycznego, w którym dwutlenek utlenia się na trójtlenek siarki i w elektrofiltrze wiąże się w dalszym ciągu z gazowym amoniakiem na siarczan amonowy. Do przeprowadzenia tego procesu wystarcza wilgoć zawarta w gazach: $NH_3 + SO_3 +$ powietrze. Siarczan amonowy strąca się w elektrofiltrze w postaci białej soli, zawierającej około 20% azotu i odrazu jest w stanie nadającym się do użytku. Zużycie prądu ma być minimalne; koszty własne przy elektroamonie są o 90—100 Mk niższe, aniżeli przy siarczanie amonu.

Thüringer Gasgesellschaft w Lipsku buduje podobno urządzenie na 37000 tonn elektroamonu rocznie. O wartości tego preparatu, jako nawozu sztucznego azotowego, wydała bardzo korzystną opinję Izba rolnicza dla Pomorza (niemieckiego), porównując go z 13-ma innemi nawozami azotowemi.

Znaczenie nowej metody produkcji siarczanu amonu, o ile w praktyce odpowie ona danym z literatury, będzie duże, gdyż patent Terna obejmuje również produkcję kwasu siarkowego przez utlenianie SO_2 w łuku elektrycznym. Na tej reakcji bowiem leży punkt ciężkości całego procesu: gdyby rzeczywiście w łuku elektrycznym udało się, z wyeliminowaniem dotychczasowych katalizatorów, platyny lub wanadu, skontaktować dwutlenek siarki, to dałoby to wogóle nową metodę produkcji kwasu siarkowego. Dotychczas jednakże znajomość przebiegu reakcyj $SO_2 + O \rightleftarrows SO_3$ nie zapowiada, aby mogła ona z dobrą wydajnością przebiegać w warunkach tworzenia się łuku elektrycznego.

S. M.

[1]) Pat. niem. T 33180 (1929), Chem. Ztg. **53**, 833 (1929).

Instytut badań fizykalnych i chemicznych w Tokio. W sprawozdaniu ze światowego Kongresu inżynierów w Tokio pióra profesora Dr. Stanisława Pilata, zamieszczonym w Przeglądzie Technicznym (**69**, 144; 1930), znajdujemy następujący opis japońskiego Instytutu Badawczego:

Należąc przez szereg lat do Kuratorjum Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie, który — jak wiadomo — zawdzięcza swe powstanie twórczej inicjatywie Pana Prezydenta Mościckiego, byłem silnie zainteresowany w dokładnem, o ile to możliwe, zwiedzeniu podobnej instytucji w Tokio, mniej więcej w tych samych latach powstałej i mającej analogiczne cele. Uprzejmości wice-hrabiego M. Okochi, prezydenta (w naszej nomenklaturze: naczelnego dyrektora) zawdzięczam pozwolenie dwukrotnego odwiedzenia instytutu i zwiedzenia kilku laboratorjów, oraz uzyskania szeregu informacyj, dotyczących jego organizacji.

Instytut badań fizykalnych i chemicznych w Tokio, założony w r. 1917 kosztem 5.726.000 yen, z czego 1.000.000 yen dał cesarz, około 1.500.000 yen rząd, resztę — instytucje rządowe i prywatne, ma na celu prowadzenie badań fizykalnych i chemicznych tak w zakresie nauki czystej, jak i stosowanej, zawsze jednak mając na oku możliwości praktycznego zastosowania otrzymanych wyników. Zabudowania składają się z kilkunastu budynków, rozmieszczonych na około 6-morgowym terenie. Instytut obejmuje 22 oddzielne laboratorja, noszące imiona ich kierowników, np. Imori, Nishi, Ikeda, Okochi etc., oprócz tego osobny i doskonale urządzony i wyekwipowany oddział budowy precyzyjnych instrumentów dla wszelkiego rodzaju pomiarów naukowych i technicznych. Dział ten, którego integralną część tworzy wielki warsztat precyzyjno-mechaniczny, zajmuje osobny wielki budynek. Wśród 22 laboratorjów fizykalnych i chemicznych,15 jest umieszczonych w zabudowaniach instytutu, natomiast 7 pozostałych znajduje się przy laboratorjach uniwersyteckich, w których pracują profesorowie, będący równocześnie członkami Instytutu. Pomysł ten wydaje się być bardzo praktycznym, chociażby dlatego, że w ten sposób małym stosunkowo nakładem pieniężnym można znaczniejszą liczbę współpracowników organizacji zapewnić i na szerszej podstawie ją oprzeć. Zdaniem hr. Okochi, system ten w ciągu lat dał podobno wiele dodatnich wyników.

Zarząd Instytutu składa się z Prezydenta (dyrektora) i 13 członków komitetu zarządzającego, 22 kierowników laboratorjów, 234 współpracowników i 125 osób zajętych w warsztatach i przy urządzeniach pomocniczych, oraz 16 pracowników przydzielonych z ramienia instytutu do różnych fabryk. Zespół ten tworzy personel instytucji, posiadającej, oprócz tego małe biuro złożone z 9 osób. Budżet instytutu za rok zamknięty 31 marca 1929 wykazywał w dochodach w okrągłych cyfrach 834.000 yen, w czem 250.000 yen dotacji państwowej. Nadwyżka dochodów wynosiła 165.000 yen.

Zagadnienia opracowywane w instytucie są najróżnorodniejsze, np. studja w zakresie chemj. koloidów, badania nad witaminami, konstrukcje izolatorów dla wysokich napięć, wyładowania elektryczne w gazach, analiza rentgenowska kryształów i t. d. Niema prawie działu fizyki lub chemji, któryby nie był w Instytucie w mniej lub więcej intensywny sposób opracowywany.

Godnem uwagi jest, że stosunkowo znaczna liczba pracowników zajmuje się tematami z dziedziny technologji nafty. Wśród prac z tego działu należy wymienić prace nad asfaltami (lab. Ikeda), między innemi interesujący i zdaje się nowy temat, mianowicie próby znalezienia i wydzielenia z asfaltów tych składników, które są czułe na światło (lab. Imori). W laboratorjum Ikeda prowadzone są roboty, dotyczące własności absorbcyjnych japońskich ziem okrzemkowych, nazwanych „adsol", szczególnie w kierunku ich zastosowania do absorbcji par z mieszanin gazowych, np. benzolu z gazu węglowego lub gazoliny z gazów ziemnych. Eksperymenty prowadzone są na materjale utworzonym w kształt drobnych cylindrów, mniej więcej 3—4 razy większych od węgla aktywnego (T-Kohle firmy Bayer & Co, Leverkusen). Zdolność absorbcyjna ma być pokaźna, mniejsza jednak niż węgla T, natomiast silniejsza niż u węgli, w kierunku pochłaniania pary wodnej. Z diagramów, które widziałem, nie mogłem sobie wyrobić dokładnego zdania o kształcie izoterm, miałem jednak wrażenie, że niema w tym wypadku znanej i charakterystycznej różnicy między izotermami dla pary wodnej i węglowodorów. Na pytanie moje, czy mechaniczna odporność materjału jest dostateczna dla użycia w technice, nie mogłem otrzymać pozytywnej odpowiedzi.

Liczne prace, podobnie jak w Kyoto, zajmują się hydrogenizacją dystylatów naftowych i węglowych, tematem interesującym Japończyków ze względu na możliwości przeróbki węgli mandżurskich i pozostałości dystylacyjnych własnych rafineryj.

Wśród innych tematów uderzył mnie jeden specyficznie japoński, mianowicie sprawa sztucznego „Sake". Prof. Suzuki, który się tym tematem zajmuje i jak się zdaje — pomyślnie go rozwiązał, mówił mi, że gdy prace jego doczekają się technicznego zastosowania, ilość ryżu oszczędzona w ten sposób wystarczy do wyżywienia 4 000 000 ludzi.

Inne zagadnienie, w interesujący sposób rozwiązane, dotyczy ekranu dla projekcyj świetlnych tak skonstruowanego, aby można wyświetlać obrazy przy normalnem oświetleniu dziennem lub sztucznem. Ekran jest z ciemnego laku, powleczonego kryształami, o ile pamiętam, fosforanu barowego lub wapniowego. Widzialność obrazów w jasno oświetlonym pokoju, nawet w pobliżu okna, była doskonała. W temże laboratorjum prowadzona jest obszerna praca fotochemiczna i organiczna zarazem nad filtrami fotograficznemi, która doczekała się praktycznego zastosowania.

W jednem z laboratorjów fizykalnych (hr. Okochi) opracowywany jest temat o zasadniczem znaczeniu technicznem, mianowicie wpływ olejów smarowych na ruch metalowych powierzchni

Nowsze metody pracy w amerykańskim przemyśle chemicznym. Z nafty dobywa się dziś już w Ameryce z pośród szeregu alkoholi, glikoli i ich pochodnych następujące produkty: izopropanol, butanol drugo- i trzeciorzędny, pentanol pierwszo,- drugo- i trzeciorzędny jak też i glikole: etylenowy i propilenowe. Otrzymywanie alkoholu etylowego z etylenu i wody rozpocznie się z chwilą odkrycia odpowiedniego katalizatora. Dziś już wytwarza się do 800 tonn etylenu dziennie. Sharples Sorents Corporation w Belle, stanu West-Virginja wytwarza z pentanu tysiące galonów alkoholi amilowych dziennie. W zakładach tych doprowadza się dziennie 22 tonny chloru do strumienia gorącej pary pentanowej przy szybkości około 60 mil ang. na godzinę. Pomimo że przez strefę reakcyjną przechodzi w przeciągu 24 godzin około 100.000 galonów (= około 375.000 litrów) pentanu, zawsze tylko 3 galony pentanu i 8 uncyj chloru są we wzajemnej styczności, ponieważ reakcja przebiega w krótkim czasie 2,5 sekundy. Przy tej metodzie dobywania alkoholi amilowych przechodzą wielkie ilości kwasu solnego przez aparaty metalowe, które pomimo to, po dwuletnim okresie użytkowania, nie wykazują żadnych śladów korozji. Okoliczność tę przypisuje się szczególnej właściwości żelaza „tonca", aliażu żelaza, zawierającego miedź i molibden, które pentan i chlorek amilowy zwilża łatwiej niż wodnisty kwas, podczas gdy przy stali i żelazie jest przeciwnie.

Najważniejszą rolę w wytwarzaniu rozpuszczalników odgrywają jednak metody fermentacyjne. W roku 1929 było w Stanach Ameryki Północnej około 150 kadzi w użyciu, każda o pojemności 50.000 galonów (= około 187.500 litrów) które wytwarzały alkohol butylowy, stosowany w przemyśle fabrykacji lakierów. Podczas fermentacji uchodzą ogromne ilości gazu, składającego się z wodoru (około 40%) i kwasu węglowego (około 60%). W rzeczywistości przechodzi podczas procesu fermentacyjnego więcej niż połowa węglowodanów w stan gazowy: z gazów tych wytwarza się syntetyczny metanol.

Równocześnie ze znamiennym wzrostem fabrykacji lakierów nitrocelulozowych spadają koszty chemikalij alifatycznych i rozpuszczalników, na które w tej gałęzi przemysłu chemicznego jest znaczne zapotrzebowanie. Carbide and Carbon Chemicals Corporation pracuje już przeszło dwa lata nad polimeryzowanemi związkami winilowemi, które są bardzo ważne dla fabrykacji lakierów, ponieważ wysychają one w stosunku do pigmentów i lakierów podobnie jak pokost, t. zn. więcej przez polimeryzację, niż przez wyparowanie. Lakiery przyrządzone przy pomocy związków winilowych są trwałe wobec wody i bardzo oporne na działanie kwasów i zasad, a można je wykonać we wszystkich kolorach. Tesame żywice, w handlu znane jako „Vinylite" posiadają również właściwości termoplastyczne i można je formować z wypełnieniem lub bez niego we wszystkich kolorach, włącznie bieli kości słoniowej. Można ich też z korzyścią używać do impregnowania tkanin, papieru i drewna.

Metoda Govera, dotycząca rafinowania olejów smarowych, stosuje przy dystylacji dwufenil jako przenośnik ciepła. Zadanie wytworzenia oleju do smarowania o punkcie wrzenia pomiędzy 250 a 330°C wymagało zastosowania bezpośredniego ogrzewalnika. Jako taki obrano dwufenil, który przy 400° posiada około 7 atmosfer ciśnienia pary, nie rozkładając się. Dwufenil wytwarzany na wielką skalę posiada punkt wrzenia 252° oraz ciepło właściwe 0,4 Przy metodzie Govers'a wre dwufenil w kotle rurowym, a pary jego ogrzewają parownicę próżniową, z której wyparowuje frakcja oleju pomiędzy 252° a 330°, aby zostać następnie skondensowaną. Przy ogrzewaniu kotła gazami odlotowemi wynosiła sprawność cieplna 83%. *Dr L. Rządkowski.*

Polskie Towarzystwo Chemiczne odbyło w czwartek dnia 20 marca r. b. posiedzenie, podczas którego panowie inż. E. Trepka i inż. T. Zamoyski wygłosili odczyt p. t. „Polski Przemysł Chemiczny na tle stosunków światowych". Trzeciego kwietnia dr. inż. Ludwik Wasilewski wygłosił odczyt: „Stan obecny odsiarkowywania gazów koksowniczych". W maju przewidziane są następujące odczyty: 1) p. Dyr. R. Wonkonowicza o fabryce w Mościcach (tytuł odczytu będzie podany później), — 2) dr. Z. Błaszkowskiej i dr. H. Zakrzewskiej: „O szybkości wyparowywania cieczy z nagrzanych powierzchni metalowych", — 3) prof. M. Centnerszwera: „O azeotropji w zjawiskach dysocjacji podwójnych ciekłych mieszanin".

Sekcja Dydaktyczna Polskiego Towarzystwa Chemicznego odbyła dnia 27 marca posiedzenie, na którem wygłosili referaty: P. Harabaszewski p. t. „Pierwsi elektrotechnicy H. Davy i J. Berzelius" oraz P. Z. Szeller na temat „Kinetyka reakcji $CaCO_3$ i HCl jako ćwiczenie laboratoryjne". Po sprawozdaniu z działalności Sekcji Dydaktycznej i z jej udziału w II Zjeździe Chemików Polskich w Poznaniu, odbyły się wybory zarządu Sekcji na rok bieżący. Do Zarządu zostali wybrani panowie J. Harabaszewski, T. Jezierski i S. Pleśniowicz.

Nowopowstały Związek Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej rozwija na całym terenie Rzeczypospolitej ożywioną działalność. O znaczeniu jego i potrzebie świadczy liczne zgłaszanie się członków, których cyfra przekroczyła 250 w tak krótkim czasie. Szczególne zainteresowanie daje się zauważyć na prowincji, skąd nieustannie wpływają zgłoszenia i zapytania o bliższe informacje. Zarząd Główny przystąpił do zorganizowania Zarządów Okręgowych (około 12) na terenie całej Rzeczypospolitej. Celem ułatwienia tej pracy byłoby pożądane zarejestrowanie się wszystkich Inżynierów Chemików w Związku.

Informacyj udziela i przyjmuje zgłoszenia Zarząd Główny Związku: Warszawa, ul. Polna Nr. 3. Gmach Chemji.

ZAKŁ. GRAF. E. I D-RA K. KOZIAŃSKICH W WARSZAWIE, KRAK.-PRZEDMIEŚCIE 66.